



低温科学

H₂Oを科学する

2026
Vol.84
ISSN 1880-7593

ILTS

北海道大学 低温科学研究所 編
Edited by Institute of Low Temperature Science (Hokkaido University)

はじめに

地球は「水の惑星」と呼ばれ、様々な自然現象から生命に至るまで水と関連したシステムを構成している。水は私たちに一番なじみの深い物質であるが、 H_2O という物質として見た時、その特異性の多さに驚かされる。 H_2O は地球上で気体、液体、固体の3態を全てとり、相変化を起こすときに熱のやり取りや同位体の変化などを起こす。固体の H_2O は、私たちの身の回りでは雪や氷として知られるが、降雨や降雪は水の相転移そのものであるし、積雪や氷河・氷床での太陽光の反射は地球の気温を左右する。また、太陽系の起源や宇宙での物質進化にも氷は重要な役割を果たす。さらに、凍結の促進/抑制は食品・細胞の保存や寒冷地での生物の耐凍戦略と直結している。高压状態では氷は様々な結晶へと相転移し、ガスや溶質が共存するとクラスレートハイドレート（包接水和物）等が形成される。特にクラスレートハイドレートは、近未来の一次資源や蓄熱媒体など、エネルギー源としてその利用が期待されている。液体の H_2O は、水素結合により液体中でも強い分子間相互作用を持つため、海や生物の体内で様々な役割を果たしている。このように、 H_2O 分子に関わる諸問題は重要な問題であるにも関わらず研究分野が多岐にわたるため、これまでそれぞれの分野で別々に議論されてきた。その結果、現象の根幹についての共通的理解が不足していた。

このような状況を打開するため、北海道大学低温科学研究所の共同利用研究集会として、 H_2O を研究対象とする研究者が分野を超えて集まって議論ができる研究集会を毎年開催し、 H_2O にかかる研究のためのコミュニティの発展を図ってきた。始まりは1995年の共同利用研究集会「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」であり、2006年に「 H_2O が拓く科学フロンティア：水と水とクラスレートハイドレート」が刊行された（低温科学第64巻）。2010年から3年間は、共同研究制度「萌芽研究課題：氷の物理と化学の新展開」が行われ、コミュニティの中核組織として氷科学研究会が組織された。そして2013年に「氷の物理と化学の新展開」が刊行された（低温科学第71巻）。この間2010年には、氷の物理と化学に関する全ての研究分野を網羅した唯一の国際会議“12th International Conference on Physics and Chemistry of Ice (PCI2010)”を北海道大学で開催した。2014年以降は氷科学研究会が中心となり、共同利用研究集会「 H_2O を科学する」を開催している。2023年には第15回国際会議PCI2023が北海道大学で開催され、氷科学研究会もその中核として機能した。30年にわたる研究集会の継続により、北海道大学低温科学研究所を中心とした国内の「 H_2O を科学するコミュニティ」が成熟し、海外の研究者にも認知されるようになってきている。

本特集号では、これまでの「 H_2O を科学する」研究集会で提供されてきた様々な分野の話題を集め、1) 氷の物性・結晶成長、2) 水・水溶液の特性、3) 氷のポリモルフィズム、4) クラスレートハイドレートの4つの観点から、全22編の研究成果をまとめた。本特集号が、 H_2O という特異な分子に関する分野横断的な理解と、これからのコミュニティのさらなる発展につながることを祈念する。

本特集の編集は、第84巻編集委員会（内田 努、佐崎 元）が担当した。最後にこの場を借りて、論文を投稿された全ての著者と論文の審査を引き受けていただいた査読者の皆様に感謝申し上げます。

目次

はじめに

第1章 水の物性・結晶成長

X線分光による凍結電解質溶液中のイオンの分布と局所構造の解明	岡田 哲男	1
偏極中性子小角散乱法による急冷糖溶液中に生成するナノ氷結晶の構造解析	熊田 高之, 中部 倫太郎, 中川 洋	13
純水および凍結した高分子-水系の誘電緩和	樋口 将馬, 佐々木 海渡, 喜多 理王, 八木原 晋, 新屋敷 直木	19
凍結促進反応と水中の特異的な反応	竹中 規訓, 山村 綺音, 日下 安里紗, 藤井 佑介	29
凍上現象のメカニズムに関する実験研究	石崎 武志	39
氷結晶表面での単位渦巻ステップの挙動と成長カインेटクス	佐崎 元, 猪股 将弘, 宮本 玄樹, 村田 憲一郎, 長嶋 剣	57
高分解能光学顕微鏡と原子間力顕微鏡による擬似液体層観察	長嶋 剣, 宮戸 祐治, 阿部 真之, 村田 憲一郎, 佐崎 元	67

第2章 水・水溶液の特性

分子動力学シミュレーションを用いた巨大分子の拡散係数における水和効果の評価法	岩下 智哉, 植松 祐輝, 寺嶋 正秀, 秋山 良	75
溶質周囲の水分子の協調運動と溶質に及ぼす影響	緒方 浩二	85
高濃度グリセロール水溶液の高圧力下誘電分光測定とガラス転移ダイナミクス	佐々木 海渡, 鈴木 芳治, 新屋敷 直木	93
Dissolved oxygen (DO) and O ₂ ultrafine bubbles (O ₂ UFB) in water and organic liquids	Sarunu Thawonphat, Huynh Phuong Uyen Nguyen, Naofumi Okuda, Norimichi Takenaka, Kenji Okitsu, Yasuaki Maeda	101
トレハローストランスポーター発現細胞を用いた緩慢凍結保存メカニズムの研究 ~細胞内トレハロースの効果とガラス状態の重要性~	内田 努, 古川 真帆, 松尾 董, 黄川田 隆洋, 鈴木 芳治, 佐々木 海渡	109

第3章 氷のポリモルフィズム

氷多形の命名問題	小松 一生	121
水素秩序化氷は圧縮しても壊れない?	望月 建爾	139
塩水和物高圧相の構造決定	山下 恵史朗	145

第4章 クラスレートハイドレート

混合ガスハイドレートの結晶構造選択則	河原 亘佑, 松本 正和, 田中 秀樹	155
ガスハイドレート生成時のゲストガス安定同位体分別	八久保 晶弘, 水谷 優斗	165
ガスハイドレートを用いたガス貯蔵 — ガスハイドレートの自己保存現象からの新展開 —	竹谷 敏	175
ガスハイドレートの核生成挙動に関する研究 ~メタン・プロパンを用いた研究~	内田 努, 杉渕 廉, 葉山 雅斗, 山崎 憲慈	183
セミクラスレートハイドレートのメモリ効果と溶液に残る残余構造	菅原 武, 町田 博宣, 南川 和大, 嶋田 仁, 平井 隆之	197
単結晶テトラ-n-ブチルアンモニウム塩セミクラスレートハイドレートの電気伝導	津ヶ谷 璃子, 嶋田 仁, 菅原 武, 平井 隆之	205
ハイドレートの基本構造である HS-I 構造の発見とその特性	室町 実大	213

第1章

氷の物性・結晶成長

X線分光による凍結電解質溶液中のイオンの分布と 局所構造の解明

岡田 哲男

2025年8月29日受付, 2025年10月2日受理

水溶液を凍結すると電解質などの溶質は水から氷粒界に排除され、電解質を構成するイオンは、水和イオンまたは塩として氷粒界に濃縮される。凍結した水溶液（以下、凍結水溶液という）に含まれるイオンの挙動を知ることは、そこで起こる反応や凍結現象そのものを理解する上で重要である。X線分光は、感度や選択性の観点から、凍結水溶液内のイオンの分布や局所構造を知るために有力な選択肢の一つである。本論文では、著者らがこれまで行ってきた、X線分光による研究に基づいて電解質を含む凍結水溶液について議論する。具体的には、蛍光X線による凍結水溶液中のイオンの分布とイオンの鉄水酸化物への吸着のin situ計測、X線吸収微細構造による凍結溶液内部と表面でのイオンの水和および氷結晶格子に取り込まれたイオンの局所構造などについて述べる。

Distribution and Local Structure of Ions in Frozen Electrolyte Solution Studied by X-ray Spectroscopy

Tetsuo Okada

When solutions are frozen, most impurities, including electrolytes, are expelled from the ice crystals and accumulate at the boundaries of the polycrystalline ice grains. The ions constituting electrolytes are expected to exist as hydrated ions or salts. X-ray spectroscopy is one of the optimal choices for understanding the distribution and local structure of ions within frozen aqueous solutions, from the perspectives of sensitivity and selectivity. This paper discusses these topics based on our research using X-ray spectroscopy. It covers in situ measurements of ion distribution in frozen aqueous solutions and ion adsorption onto iron hydroxide using X-ray fluorescence, as well as the hydration of ions within frozen solutions and at their surfaces and the local structure of ions incorporated into the ice crystal lattice, as determined by X-ray absorption fine structure (XAFS).

キーワード： 蛍光X線イメージング, X線吸収微細構造, 鉄水酸化物へのイオンの吸着, 氷表面でのイオンの水和, 氷結晶格子に取り込まれたイオンの構造
X-ray fluorescence imaging, X-ray absorption fine structure, Ion adsorption on ferric hydroxide, Hydration of ions on the ice surface, Structure of ions incorporated into ice crystal lattice.

1. 緒言

私たちが日常的に目にする水、すなわち多結晶の水を主成分とするマクロスケールの凍結した水溶液（以下、凍結水溶液という）はほとんどの場合不純物を含んでいる。雪、氷河、海水など、自然界で見られる氷はほとんどこのような凍結水溶液である。本稿では氷Ih以外の氷結晶には言及しないので、以降はすべて氷Ihを指す。氷結晶内部に取り込まれる不純物は少なく、大部分は氷結晶から排除され氷粒界に存在する。塩などの水溶性の不純物は共晶点以上の温度では濃厚溶液となる。このような溶液を凍結濃縮溶液 (Freeze concentrated solution, FCS) ということにする。FCSはリアクターとして機能し、地球環境における物質の反応や循環に関与すると言われている (Abbatt et al., 2012; Bartels-Rausch et al., 2014; Honrath et al., 1999; McNeill et al., 2012)。著者らは、分子プローブを用いて分光測定 (Miyagawa et al., 2020; Muto et al., 2020)、電気化学計測 (Qu et al., 2015, 2017)、物質分配の評価 (Tasaki and Okada, 2011; Yanagisawa et al., 2018) などにより、FCSで起こる反応や現象を評価してきた。これらの測定を通して、凍結により反応が特異的に促進する (Tasaki and Okada, 2012) ことや、分子プローブの溶解度が増加すること (Miyagawa et al., 2020; Qu et al., 2017)、分子集合状態が変化すること (Miyagawa et al., 2020; Muto et al., 2020) などを明らかにした。分子プローブを用いる計測では、系への影響をできるだけ小さくするために、分子プローブの濃度を極力低く保つ必要がある。しかし、分子プローブによる影響を完全に排除できているか、特定の分子プローブに固有の現象を見ただけでFCSの一般的物性を評価できていないのかななどの批判はつきまとう。

塩は氷と共に見出される最も一般的な不純物の一つであり、自然界の凍結水溶液はほぼすべて塩を含んでいる (Legrand et al., 1984; Morganti et al., 2007)。また、このような凍結水溶液は寒剤などとして利用されることも多い。たとえば、NaCl/水の凝固点効果曲線から、共晶点は -21.3°C であり、寒剤としてこの温度まで冷却可能であることがわかる。また、任意濃度のNaCl水溶液を -11.5°C で凍結すると、FCS中のNaCl濃度は 3.0 M となる (Cohen-Adad et al., 1991)。したがって、 10 mM のNaCl水溶液をこの温度で凍結すると、NaClはFCS中に300倍濃縮される。微量の他の不純物がNaClと共存する場合、これらも300倍に濃縮される。凍結温度が低いほど、またNaClの当初濃度が低いほど濃縮率が高くなる。この効果により凍結濃縮された物質間の反応が促進されることが示されている (Takenaka

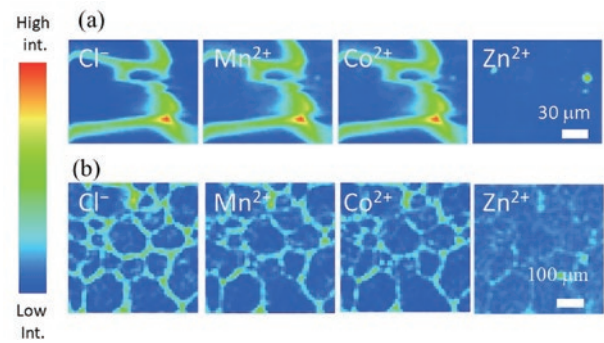


図1：凍結水溶液のXRFイメージング。試料、(a) 17 mM NaCl , $25\text{ }\mu\text{M Mn}^{2+}$, $15\text{ }\mu\text{M Co}^{2+}$, $5\text{ }\mu\text{M Cu}^{2+}$, $5\text{ }\mu\text{M Zn}^{2+}$, -5.0°C 。(b) 34 mM NaCl , $250\text{ }\mu\text{M Mn}^{2+}$, $150\text{ }\mu\text{M Co}^{2+}$, $50\text{ }\mu\text{M Cu}^{2+}$, $50\text{ }\mu\text{M Zn}^{2+}$, -12.0°C 。文献 (Tokumasu et al. 2016) より許可を得て転載。

Figure 1: XRF imaging of frozen solutions. Sample: (a) 17 mM NaCl , $25\text{ }\mu\text{M Mn}^{2+}$, $15\text{ }\mu\text{M Co}^{2+}$, $5\text{ }\mu\text{M Cu}^{2+}$, $5\text{ }\mu\text{M Zn}^{2+}$, -5.0°C and (b) 34 mM NaCl , $250\text{ }\mu\text{M Mn}^{2+}$, $150\text{ }\mu\text{M Co}^{2+}$, $50\text{ }\mu\text{M Cu}^{2+}$, $50\text{ }\mu\text{M Zn}^{2+}$. Temperature, -12.0°C . Reproduced with permission from Tokumasu et al. 2016.

and Bandow, 2007)。

電解質を含む凍結溶液の場合、イオンそれ自身がプローブとして機能する。たとえば、イオンの濃度分布から凍結試料の中でのFCSの分布、イオンが関与するFCS中の反応などの評価が可能である。また、凍結によるイオンの水和構造への影響や氷結晶格子にわずかに取り込まれたイオンの局所構造を知ることも有意義である。つまり、適切な測定法を用いれば分子プローブを加えなくても凍結水溶液に関する様々な情報を得ることができる。著者らは、X線分光を用いてミセル (Harada et al., 2021)、表面単分子膜 (Harada et al., 2003)、イオン交換体 (Harada et al., 2002; Okada and Harada, 2004) などに取り込まれたイオンの水和構造などを明らかにしてきた。本稿では、これらの研究で培った技術や解析法を利用して凍結水溶液について得られた結果について述べる。

2. 蛍光X線による凍結電解質中のイオン分布の可視化

試料に1次X線を照射したとき、試料を構成する元素の原子核から電子がたたき出され、その空位に外側の軌道から電子が遷移する。このとき、軌道間のエネルギー差に相当する蛍光X線 (XRF) が放出される。したがって、XRFは元素によりエネルギーが決まっており、元素選択性が高い。また、検出器でXRFの波長やエネルギーを区別することにより多元素同時測定が可能である。

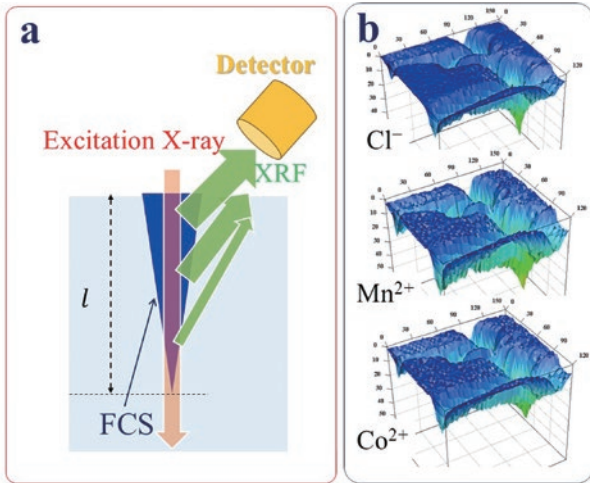


図2：(a) 凍結溶液試料への1次X線の侵入とXRFの脱出模式図と(b) 図1(a)の二次元画像から(1)式により変換した三次元画像。三次元画像は文献(Tokumasu et al. 2016)より許可を得て転載。

Figure 2: (a) Schematic representation for the penetration of excitation X-ray and attenuation of XRF and (b) 3D images converted from the 2D images shown in Figure 1(a) using Equation (1). 3D images were reproduced with permission from Tokumasu et al. 2016.

凍結水溶液中のイオンの分布をXRFで可視化する際、分解能は1次X線を照射する領域の大きさで決まる。XRFを凍結水溶液に適用するにあたり、10 keVの1次X線を最小2.5 $\mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ にまで絞ることとした。この条件でも十分な輝度が得られる高エネルギー加速器研究機構(KEK)のフォトンファクトリー(PF)のビームライン(BL)4Aを利用して測定を行った(Tokumasu et al., 2016)。25 μM Mn^{2+} 、15 μM Co^{2+} 、5 μM Zn^{2+} を含む17 mM NaClを -4.6°C で凍結した試料および250 μM Mn^{2+} 、150 μM Co^{2+} 、50 μM Zn^{2+} を含む34 mM NaClを -12.0°C で凍結した試料中に存在する Cl^- 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} からの $K\alpha$ 線強度に基づく二次元画像を図1に示す。 Cl^- 、 Mn 、 Co のXRFでは氷粒界に存在するFCSが良く見えており、トリプルジャンクションで高い強度のXRFが検出されていることがわかる。これは、イオンがトリプルジャンクションに高濃縮されているのではなく、FCSの深さの違いによるものである。図2aに模式的に示すように、表面からのXRFに比べて深い位置から放出されたXRFは検出するまでに氷やFCSなどの媒体による吸収のため減衰する。しかし、XRF強度は検出器に届いたX線の積算値で決まるため、FCSが深くまで存在するところほど強度は大きくなる。その結果、数十 μm の深さを持つトリプルジャンクションでは、それより浅い所に比べて高いXRF強度が検出される。

上述のように、FCS中のイオン濃度が一定の場合、2次

元XRF画像の色の違いはFCSの深さの違いを反映している。図2aに示すように1次X線はFCS中を進み、XRFは水中を透過すると仮定し、FCSの深さを概算した。詳細は省略するが、式(1)に示す通り、XRF強度(I_i/I_0)は以下の式でFCSの深さ(l)に換算可能である。

$$\frac{I_i}{I_0} = \varepsilon c_i \frac{d_0 d_i}{d_0 + d_i} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d_0 + d_i}{d_0 d_i} l\right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 ε は比例定数、 c_i は測定イオンの濃度、 d_0 と d_i はそれぞれ1次X線とXRFの減衰長である。 -4.6°C におけるFCS中での d_0 は約1.2 mm、 Cl 、 Mn 、 Co の $K\alpha$ 線の d_i はそれぞれ40 μm 、432 μm 、696 μm である。この式を用いて、図1aに記載の二次元画像を図2bに示すFCS深さを表す三次元画像に変換することができる。プローブとした元素により若干の違いはあるが、トリプルジャンクションの深さは、 Cl 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} をプローブとしたときにそれぞれ48.5 μm 、56.0 μm 、41.0 μm であり、概ね一致した値が得られた。実際には1次X線が氷の中を透過したり、XRFがFCS中を透過したりするなど仮定とは異なる部分もあり、装置を含めた改善は必要であるが、二次元のXRF測定から三次元イメージを取得できる点は本法の利点の一つである。

図1では Zn^{2+} の画像にはFCSの構造があまり明確に見えておらず、図1aの画像では数か所で Zn^{2+} が局所的に検出されているだけである。試料によってはFCSの構造が見えることもあり、少しの条件の違いにより挙動が変化することがわかった。この挙動を明らかにするために、 Zn^{2+} が濃縮されている場所でX線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)を測定した(Tokumasu et al., 2017)。XAFSでは吸収端のスペクトルは吸収原子の電子遷移スペクトルに相当し、元素の価数や化学形態を反映している。一方、吸収端から高エネルギー側の広い領域(1 keV程度まで)はX線広域微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)には光電子の干渉が表れており、吸収原子の近傍構造がわかる。

図3に Zn^{2+} が濃縮されている点で測定したXAFSスペクトルを示す。比較のため、水和 Zn^{2+} のほか $\text{Zn}(\text{OH})_2$ および ZnO のXAFSスペクトルを示す。 Zn^{2+} が局所的に検出された場所で測定された吸収端のスペクトルは明らかに ZnO のものに類似していることがわかる。しかし、条件により、単に Zn^{2+} が濃縮されている場合や、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生じる場合もあった。検討の結果、 Zn^{2+} や $\text{Zn}(\text{OH})_2$ はFCSで検出されるのに対し、 ZnO はFCSが存在しないところで検出されることが多いことがわかった。NaCl水溶液を凍結するとFCSのpHが塩基性にシフトする(Takenaka et al., 2006; Watanabe

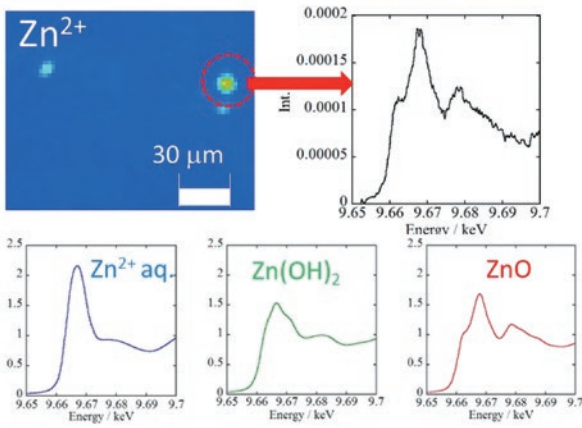


図3：図1 (a) に示したZnのXRF画像上で取得したZn-K端のXAFSスペクトルと(Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ および ZnO)のスペクトル。

Figure 3: XAFS spectrum at the Zn-K edge obtained at intense spots on the XRF image shown in Figure 1(a). Spectra for Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$, and ZnO are shown for comparison.

et al., 2014). この塩基性化と凍結濃縮により高くなった Zn^{2+} 濃度が $Zn(OH)_2$ の溶解度積で規定される限界値を越えることでまず $Zn(OH)_2$ が生じる。さらに、この固体が氷結晶間の水がほとんどない空間に入り込むと脱水して ZnO が生じる可能性があると思われるが、詳細な機構は明らかではない。以下のセクションでも言及するが、 Zn^{2+} の特異的濃縮はしばしば観察される。

3. 鉄水酸化物による遷移金属イオン除去への凍結の影響

鉄は地球上に豊富に存在する元素である。一方で、酸素存在下で安定な三価の鉄イオン Fe^{3+} の水への溶解度は極めて低く、その結果海洋などの天然水に溶解している鉄は微量で、大部分が固体の化合物として存在する。海洋における鉄は生物生産を制御する主要な因子であり、固体として陸地や大気から供給され、その後海洋にわずかに溶け出して生物に利用される (Martin and Gordon, 1988)。高緯度地域ではこの過程に海水が関わっている。降雪などで海水に蓄えられた鉄を含む固体が、海水と共に移動し、その後海洋に供給される (Aguilar-Islas et al., 2008; Person et al., 2021)。

一方、鉄の酸化物や水酸化物は吸着剤としてはたらく (Hlavay and Polyak, 2005; Srivastava and Srivastava, 1990)。たとえば、この性質を利用した重金属イオンを含む廃液のフェライト処理はよく知られている (Tu et al., 2012)。同様に天然水中でも鉄を含む酸化物や水酸化物への微量金属イオンの吸脱着がその供給や除去に関わっている (Krauskopf,

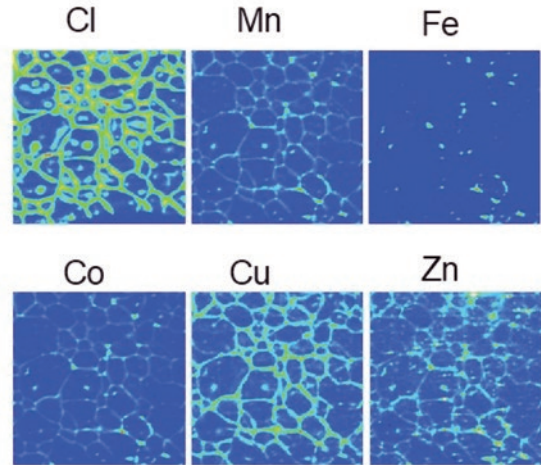


図4：FeOxH存在下での3 mm×3 mmの領域のXRF画像。を20 $\mu m \times 2.0 \mu m$ の範囲ごとに測定。試料、3 ppm Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} および $Fe(OH)_3$ (0.05 g L^{-1} as Fe) を含む 50 mM NaCl + 10 mM tris pH 7.5 を $-15.0 \text{ }^\circ C$ で凍結

Figure 4: XRF images of frozen samples at pH 7.5 based on the signal intensities of each element obtained on an area of 3 mm×3 mm. Original sample solution contained 50 mM NaCl, 10 tris, 3 ppm of each metal ion, and $Fe(OH)_3$ (0.05 g L^{-1} as Fe) before freezing. Temperature, $-15.0 \text{ }^\circ C$.

1956)。この過程は水中だけでなく、水の中でも起こり得る。上述の通り海水が鉄を含む固体を輸送する際に水に含まれている他の金属イオンはFCSに濃縮され、FCS中で鉄の固体化合物に吸着し、また氷の融解時には鉄を含む固体と共に放出され、その過程で脱着する。一般に、試料として採取された水試料は一度融解され、そこに含まれる鉄(溶存、固体)やその他の金属イオンの濃度が計測される (Krauskopf, 1956)。しかし、融解した試料の分析では、凍結下での吸着状態はわからない。そこで、上記のXRFを用いて凍結状態での金属イオンの鉄固体への吸着を評価した。鉄の固体吸着剤の場合、吸着剤の存在をFeからのXRFで知ることができる。同時に吸着対象の金属イオンからのXRFを測定できるため、これらの相関から凍結状態での金属イオンと鉄を含む固体化合物間の相互作用をin situで評価することが可能である (Doi et al., 2022)。

50 mM NaCl, 3 ppmの Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} および 0.05 g L^{-1} (Feとして) の水酸化鉄(III) (FeO_xH , 実際には酸化物と水酸化物の混合物) を含み、10 mM tris (トリスヒドロキシメチルアミノメタン) でpHを7.5とした試料溶液を $-15.0 \text{ }^\circ C$ で凍結した。KEK PFのBL-15A1で、試料表面3 mm×3 mmの範囲を20 $\mu m \times 2 \mu m$ の領域毎に合計22801点でXRF強度を測定した。図4に2次元XRF画像を示す。Feを除く画像では氷粒界にFCSがあることがわかり、上述の通り深さのあるト

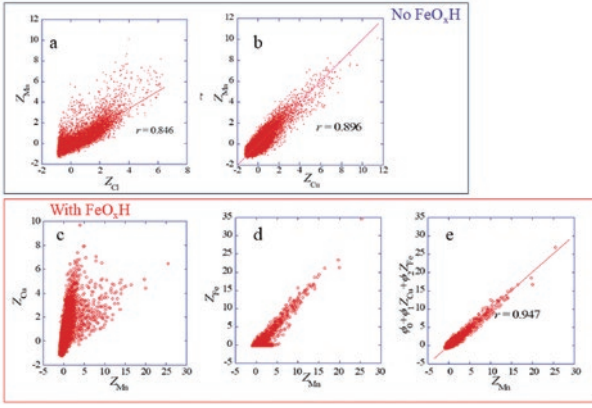


図5: Z_{Mn} と他元素の Z の関係. FeO_xH がいない時の (a) $Z_{Mn}-Z_{Cl}$, (b) $Z_{Mn}-Z_{Cu}$, FeO_xH 存在下での (c) $Z_{Mn}-Z_{Cu}$, (d) $Z_{Mn}-Z_{Fe}$, (e) Z_{Cu} , Z_{Fe} を用いた重回帰分析結果と Z_{Mn} の関係. 文献 (Doi et al. 2022) より許可を得て転載.

Figure 5: Relationship between Z_{Mn} and Z from other element. (a) $Z_{Mn}-Z_{Cl}$ and (b) $Z_{Mn}-Z_{Cu}$, in the absence of FeO_xH . (c) $Z_{Mn}-Z_{Cu}$ and (d) $Z_{Mn}-Z_{Fe}$ in the presence of FeO_xH . (e) Relationship between Z_{Mn} and results of multiple linear regression. Reproduced with permission from Doi et al. 2022.

リプルジャンクションですべての元素のシグナル強度が高くなっている. 一方, 固体として加えた Fe からは点状のシグナルが観察された. Fe のシグナルは FCS の存在する箇所検出されており, FeO_xH もまた FCS 中に存在することがわかる. Cl と Cu からの XRF では特に FCS の網目構造が明らかであるのに対し, Mn , Co , Zn では網目構造がやや不鮮明である. 画像は省略するが, FeO_xH が存在しないときには, Mn^{2+} , Co^{2+} も Cl 同様 FCS の構造を明確に示していたことから, FeO_xH 存在下では, Mn^{2+} , Co^{2+} が FeO_xH に吸着して FCS 中の濃度が低くなったために網目構造が不鮮明になったと考えられる. Cu^{2+} は pH 調整のために加えた tris と錯体を形成する. その結果 Cu^{2+} は負に帯電し, FeO_xH に吸着しない. そのため FeO_xH 存在下でも, FCS にほぼすべて溶存し, 明確な FCS 構造を示したものと理解できる.

XRF のシグナル強度を濃度に比例するよう補正した後, その相対値 (Z_i) を求めた.

$$Z_i = \frac{I_i - \langle I_i \rangle}{\sigma_{I_i}/I_0} \quad (2)$$

ここで, σ_{I_i}/I_0 は XRF 強度の標準偏差である. FeO_xH を加えていないときの Mn の値 (Z_{Mn}) と Z_{Cl} および Z_{Mn} と Z_{Cu} 間の相関を図 5a, b に示す. Cl , Mn , Cu では XRF の脱出深さが異なり, Cl からの XRF の脱出深さは, ここで検討した金属イオンに比べて著しく小さい. そのため, Z_{Cl} は, 比較的浅い所に存在する金属イオンの Z とは比較的良好な相関を示すが, より

深い FCS 中に存在する金属イオンの値との相関は低い. 図 5a で相関関係が確認できる点と回帰直線から外れた点が混在しているのはこのためである. 一方, Mn と Cu でも XRF の脱出深さには差があるが, Z_{Mn} と Z_{Cu} 間には良い相関が見られる (図 5b). このことは, Mn からの XRF が減衰する 200 μm より深い位置からの XRF の寄与は小さく, 表面に近い部分からの寄与が大きいことを示唆する.

図 5c, d に FeO_xH を加えた pH 8.5 の試料を用いて計測された, $Z_{Mn}-Z_{Cu}$, $Z_{Mn}-Z_{Fe}$ 間の相関を示す. 上述の通り, Cu^{2+} は tris と錯体を形成しており, FeO_xH には吸着せず FCS に存在すると考えられる. $Z_{Mn}-Z_{Cu}$, $Z_{Mn}-Z_{Fe}$ いずれの場合も 2 つのグループに分かれて相関関係を示している. すなわち, FeO_xH に吸着した Mn^{2+} と, 吸着せず FCS に溶存している Mn^{2+} の 2 つの状態が存在することがわかる. 吸着した Mn^{2+} からの XRF 強度は Z_{Fe} に比例し, 溶存 Mn^{2+} は Z_{Cu} に比例することから, Z_{Mn} を次の式で表すことができる.

$$Z_{Mn} = \phi_0 + \phi_1 Z_{Cu} + \phi_2 Z_{Fe} \quad (3)$$

重回帰分析により得られた係数は $\phi_0=0$, $\phi_1=0.682$, $\phi_2=0.464$ であった. 式 (3) を用いて, 計算した XRF 強度相対値と実験値の Z_{Mn} の関係を図 5e に示す. 両者はよく一致しており, 上記のアプローチで, 凍結状態で FeO_xH に吸着した Mn^{2+} と吸着せずに FCS に溶存している Mn^{2+} の割合を定量できることがわかった. Co^{2+} と Zn^{2+} についても同様に凍結状態の吸着を定量可能であった. 上述の通り Zn^{2+} は酸化物などとして自己凝集, 沈殿するため, Zn だけが特異的に検出された点を除去して重回帰分析を行った. Mn^{2+} に比べて, Co^{2+} と Zn^{2+} は FCS プローブとして用いた Cu^{2+} と XRF 脱出距離が近い. そのため, これらの金属イオンの式 (3) による計算値は, Mn^{2+} よりも実験値をよく再現した.

このようにして得られたパラメータから凍結状態での吸着率 (R%) を次の式で決定できる.

$$R\% = 100 \phi_2 / (\phi_1 + \phi_2) \quad (4)$$

上の議論では, Cu^{2+} の tris 錯体を FCS プローブとして用いたが, tris は他の金属イオンとも錯形成する恐れがある. その後の検討で pH 7 以下では Ni^{2+} を, pH 7 以上ではクロム酸を FCS プローブとして用いることで, より広い pH 範囲で, 金属イオンの吸着を定量的に評価できることがわかった (Fukuda et al., 2024). 図 6 に凍結状態で in situ 測定した吸着率の pH 依存性と, 融解した後測定した吸着率の pH 依存性を比較する. ここには, Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} の結果を示す.

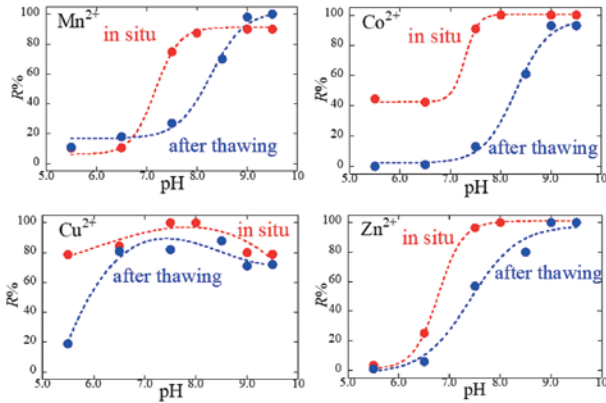


図6: $-15.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ における金属イオンの FeO_xH に対する吸着率($R\%$)のXRFによるその場測定 (in situ) と融解後測定のパH依存性の比較. 文献(Fukuda et al. 2024)より許可を得て転載.

Figure 6: Comparison of pH dependence of $R\%$ for each metal cation using two methods: the in situ XRF method and a conventional method that includes sample thawing. Reproduced with permission from Fukuda et al. 2024.

Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} では, 低pH側で凍結状態で測定した吸着率が高くなっており, 凍結状態で吸着した金属イオンが, 融解過程で一部脱着していることがわかる. 凍結濃縮によりFCS中では金属イオン濃度が高くなり, その結果吸着率も高くなる. 一方, 融解により濃度が低くなると脱着が進むことから, 上述の結果は妥当であると考えられる. しかし, 凍結状態での Co^{2+} の吸着率は低pH側でゼロにはならず, 異なる機構が存在する可能性が示唆される. また, Cu^{2+} では, pH 5.5を除いて融解による吸着率への影響はほとんどなく, 高pH側では融解による脱着が遅いことがわかる. このように, 金属イオンによる吸脱着速度の違い, そのpH依存性などがこの結果に表れていると考えられる. この測定で用いている金属イオン濃度は自然界のものに比べてはるかに高く, 環境中の挙動を直接議論することはできない. これを可能にするためには, より高感度の測定が求められる.

4. XAFSによるFCSにおけるイオンの水和状態の検討

XAFSはFCS中のイオンの水和状態を構造的な側面から検討するために有効な手段である. ここでは, 吸収X線のエネルギーが大きく比較的XAFSの測定が容易な Br^- に関して得られた結果を示す (Tasaki et al., 2010). 透過法により測定した1 mM RbBr凍結水溶液のBr-K端XAFSスペクトル (以下バルクと表記) と, 全反射法で測定した表面から深さ

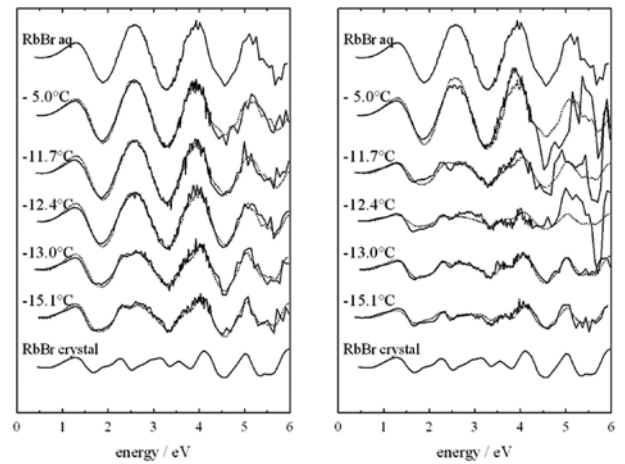


図7: 凍結RbBr (1 mM) 水溶液バルクと表面でのBr-K端XAFスペクトルの温度依存性. 比較のために水溶液とRbBr固体を試料とするXAFSスペクトルを記載.

Figure 7: Temperature dependence of XAFS spectra at the Br-K edge obtained for bulk and at the surface of frozen RbBr solution (1 mM). The XAFS spectra for hydrated Br^- and the RbBr crystal for comparison.

数十Å程度の範囲のXAFSスペクトル (表面と表記) の温度依存性を図7に示す. RbBr水溶液の共晶点は, $-12.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ である. バルクでは, この温度より高温側では水和 Br^- のスペクトル, 低温側ではRbBr結晶のスペクトルに類似したスペクトルが得られている. 表面でも, 同様の変化がみられるが高温側でRbBr結晶の影響が強く表れている, つまり同じ温度ではバルクに比べて表面の方が乾いていることがわかる.

これらのスペクトル (χ) はRbBr結晶のスペクトル (χ_1) と水和 Br^- のスペクトル (χ_2) の重ね合わせで表せると考え, 次の線形結合に従うものとして係数 (α と β) を算出した.

$$\chi = \alpha\chi_1 + \beta\chi_2 \quad (4)$$

図8にバルクで得られた α と β の温度変化の例を示す. 50 mMより高い濃度のRbBr水溶液を凍結したときには, 共晶点より高温で α は小さくなりほぼゼロになっているのに対し, β は逆に大きくなりほぼ1になっている. 低温側では逆に α はほぼ1, β はゼロになっている. このように共晶点を境に優勢な化学種が入れ替わっていることがわかる. しかし, RbBr濃度が低いとき, 低温側での挙動は多少異なる. 図8bに示す1 mM RbBrの場合, 低温側で α と β は共に0.5前後で推移し, β はゼロにならない. このことは共晶点以下でも半分程度のイオンは水和しており, 塩の結晶にはならないことを示唆している. 図8cに $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ における α と β のRbBr濃度依存性を示す. RbBr濃度が10 mMを下回ると水和イオ

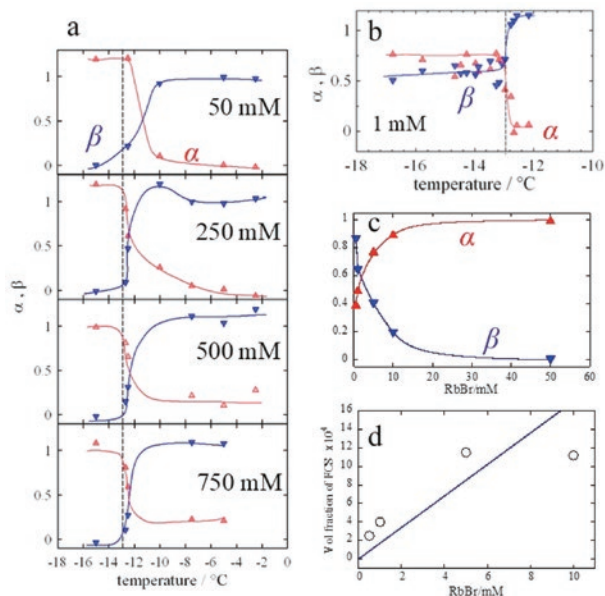


図8：凍結RbBr水溶液試料のXAFS測定から決定したバルクの α (固体RbBrの寄与)と β (水和 Br^- の寄与)の、(a)各濃度における温度変化、(b) 1 mM RbBrに関して得られた温度依存性(共晶点付近を拡大)、(c) -20.0°C における α と β の濃度依存性、(d) 10 mM以下の領域の β の値から求めた -20.0°C における残存FCSの体積分率と理想溶液を仮定した凝固点効果曲線の延長から求めた液相の体積分率(直線)の比較。文献(Tasaki et al. 2010およびHarada et al. 2012)より許可を得て転載。

Figure 8: Temperature dependence of α (contribution from solid RbBr) and β (contribution from hydrated Br^-) determined by XAFS measurements of frozen RbBr aqueous solution samples: (a) temperature variation at each concentration, (b) temperature dependence obtained for 1 mM RbBr (magnified near the eutectic point), (c) Concentration dependence of α and β at -20.0°C , (d) Comparison of the volume fraction of residual FCS at -20.0°C (derived from β values below 10 mM) with the liquid phase volume fraction (straight line) obtained by extending the freezing point effect curve assuming an ideal solution. Reproduced with permission from Tasaki et al. 2010 and Harada et al. 2012.

ンが検出され始め、その割合は濃度が減少するにしたがって大きくなっている(Harada et al., 2012)。図8dに、 -20°C におけるRbBrの β から求めたFCSの体積分率のRbBr濃度依存性を示す。図中の直線は、凝固点降下曲線が理想溶液に従って共晶点以下に延長できると仮定して得られた過冷却FCSの体積分率であり(Cho et al., 2002)、両者はほぼ一致している。しかし、過冷却FCSは試料の凍結の仕方や温度履歴などに依存すると考えられ、同じ状態が常に再現できるかどうかは慎重な検討が必要である。

図7のXAFSスペクトルからバルクに比べて表面の方がより高温域からイオンの脱水和が始まる傾向があることを述べた。表面のスペクトルもバルクスpectル同様基本的に式(4)で説明できたが、若干振動強度や周期が異なることがわかった。通常のXAFSスペクトルの解析ではこの

原因を解釈することが困難だったため、いくつかのモデルに基づいてXAFSスペクトルを計算により再現して比較した。詳細は省略するが、RbBr結晶の Rb^+ に水が配位していると実験スペクトルに近いものが得られることがわかった(Tasaki et al., 2010)。したがって、表面ではイオン水和に関わる水が少なく、RbBr結晶の生成が共晶点より高い温度で始まり、その際 Br^- から優先的に脱水和して、 Rb^+ 上には配位水が残っていると推測された。

5. 氷に取り込まれたイオンの構造

凍結水溶液に存在する電解質は氷結晶に取り込まれず、すべてFCS中に存在することを前提に議論を進めてきた。しかし、実際には微量のイオンが氷結晶内に取り込まれる。イオンの種類により氷結晶への取り込みに違いがあり、陰イオンと陽イオン間の取り込みの差が生じる。その結果、氷結晶の成長時には氷内部と外部の間に凍結電位と呼ばれる電位差が生じることが知られている(Wilson, P.W. and Haymet, 2010)。多くの場合陰イオンの方が氷結晶に取り込まれやすく、電荷均衡を保つためにFCSには水酸化物イオンが供給されてpHが凍結前に比べて塩基性側にシフトする(Kataoka et al., 2021; Watanabe et al., 2014)。

MDによるシミュレーションの結果から、氷結晶内に取り込まれたイオンの構造が議論されている。NaClの場合、 Cl^- は氷結晶中の水二分子を置換して結晶格子内に入り、一方 Na^+ は氷結晶内の空隙に取り込まれることを、CondeらはMDを用いて示している(Conde et al., 2017)。しかし、MDによって予測される氷内のイオン濃度が実際に測定されているイオンの取り込み量に比べてかなり高く、必ずしも現実のイオンを取り込んだ氷結晶を表していない。重大な問題点の一つは、氷に取り込まれたイオンの構造に関する実験的な情報がなく、MDの結果を評価できないことである。そこで、XAFSを用いて氷に取り込まれたイオンの局所構造を実験的に明らかにすることを考えた。

Na-K端のXAFSの測定は、周辺に存在する水分子からの影響を強く受けるため、極めて困難である。そこで、NaClの代わりにKClを取り込んだ氷の測定を行った(Yashima et al., 2021)。KCl水溶液から調製した多結晶氷では、氷結晶内に取り込まれたイオンに比べて氷粒界に存在するKClの量が圧倒的に多く、X線吸収を支配すると予想される。したがって、この測定にはKCl水溶液から成長させた単結晶氷が必要である。末端にキャピラリー構造を持つガラス管を -3°C に保ったKCl水溶液に 200 nm s^{-1} の速度で沈めることで、ガラス管内に単結晶の水を成長さ

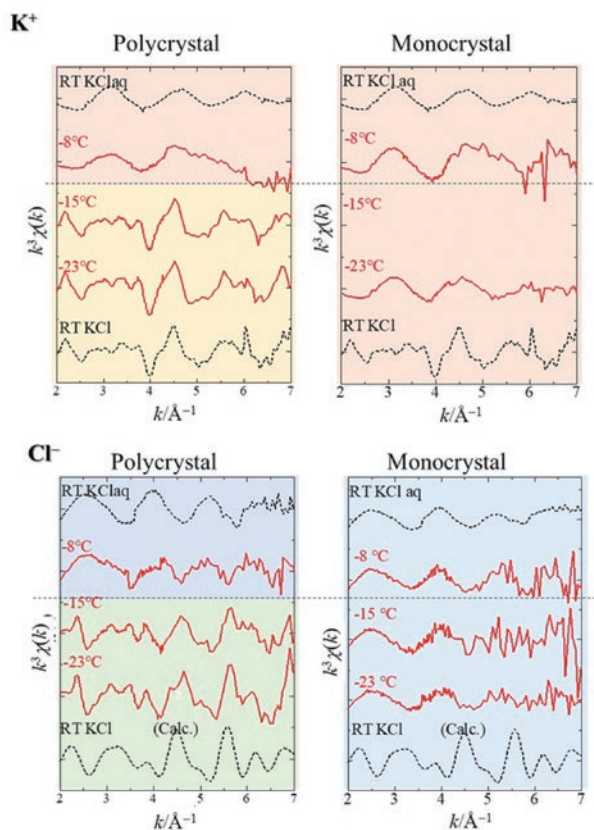


図9：10 mM KClを凍結した多結晶氷と10 mM KCl水溶液から成長させた単結晶氷の、K-K端およびCl-K端XAFSスペクトル。
 Figure 9: XAFS spectra at the K and Cl K-edges for hydrated ions, KCl crystal, polycrystalline ice, and single-crystal ice samples. Polycrystalline ice was prepared by freezing 10 mM KCl. Single-crystal ice was grown from a 10 mM KCl solution.

せた。水中の K^+ と Cl^- 濃度は、10 μ Mのオーダーであった。この氷を用いて蛍光X線の検出によりK-K端およびCl-K端のXAFSを測定した。図9に示す通り、RbBr同様KCl水溶液から調製した多結晶氷試料でも、XAFSスペクトルはKCl水溶液の共晶点である -10.6 $^{\circ}C$ 付近を境に大きく変化し、高温側では水和イオンに類似したスペクトルが、低温側ではKCl結晶に類似したスペクトルが得られた。これに対し、単結晶氷では共晶点の高温側でも低温側でもスペクトル形状に大きな変化はなく、氷単結晶に取り込まれたイオンからのシグナルが測定されていることを示唆する。しかし、イオンの濃度が低いためスペクトルのクオリティは低く、通常の解析は不可能であった。そこで、以下に示す密度汎関数理論(DFT)計算を併用して解析を行った。

図10に示す4つのモデルを想定した。Model 1は氷結晶の空隙にイオンが取り込まれることを想定したモデルであり、CondeのMDシミュレーションでの Na^+ の取り込みに相当する。Model 2は氷結晶格子中の一分子の水をイオンが

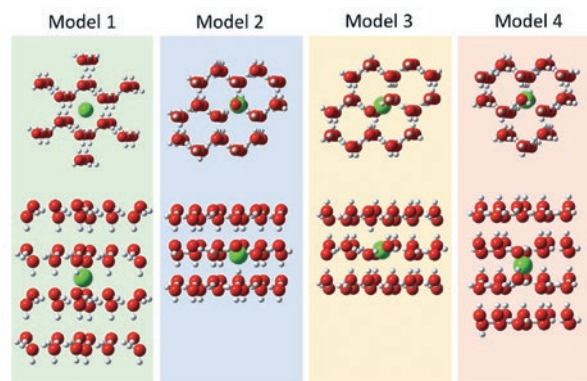


図10：DFT計算に利用した4つのモデル。Model 1, 結晶格子間の空隙に Cl^- が取り込まれる場合。Model 2, 水一分子を Cl^- が置換する場合。Model 3, a軸方向に水2分子を置換する場合。Model 4, c軸方向に水2分子を置換する場合。

Figure 10: Four configurations with a Cl^- ion accommodated in the crystal lattice of ice. In Model 1, the ion is trapped in a hexagonal cavity. Model 2 involves the replacement of one water molecule by the ion. In Models 3 and 4, the ion replaces two water molecules (along the a and c axis, respectively) in the ice crystal lattice.

置換するもの、Model 3と4はそれぞれa軸方向とc軸方向の水2分子をイオンが置換したものである。図11にDFT計算による構造最適化およびその後の手順の概略を示す。一辺20 \AA の立方体の氷結晶(約240水分子)を想定し、その中心にそれぞれのモデルに相当する K^+ または Cl^- を置いた。イオン周りの計算にはできるだけ精度の高い基底関数を用い、イオンから遠くなるにしたがって計算コストの小さな基底関数を用いて構造最適化を行った。つぎに、FEFFを用いて最適化された構造を反映するXAFSスペクトルを計算して、実験結果と比較した。

図12に K^+ 、 Cl^- それぞれについて4つのモデルに従ってDFTで最適化された構造から計算したXAFSスペクトルと実験で得られたスペクトルを比較する。 K^+ については、Model 2つまり水一分子を結晶格子内でイオンが置換したモデルが最もよく実験スペクトルを説明できていることがわかる。この最適化構造では、4つの配位水分子がすべて酸素を K^+ に向けており、これにより結晶が収縮している。しかし、このひずみは第二、第三層で緩和されそれより外側にひずみの影響は見られなかった。

Cl^- については、Model 2とModel 4が共に実験スペクトルをよく再現している。Model 4はc軸方向に水2分子を置換したモデルであり、CondeのMDシミュレーションで Cl^- の氷結晶内の構造で最もあり得るものの一つと指摘されている。スペクトル再現の観点からはModel 2と4のいずれがより確からしいかは判断できない。しかし、 Cl^- の配位数の観点からは、Model 2では配位数4であるのに対し

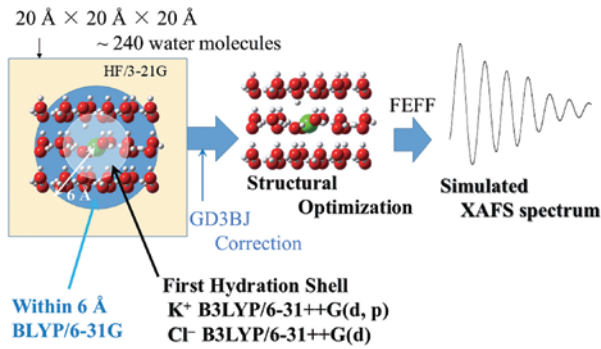


図11：DFT計算-XAFSスペクトルのシミュレーション手順の模式図

Figure 11: Schematic representation of the procedure of DFT calculations and FEFF simulations of an XAFS spectrum

Model 4では配位数が3であり、前者の方がより安定した構造であることが示唆される。Model 2の構造では、Cl⁻周辺の4分子の水がすべて水素をCl⁻に向けており、水二分子が回転することで氷結晶構造にひずみを生じている。しかし、Na⁺の場合と同様に周辺でこのひずみは緩和されていた。

このように、イオンを格子内に取り込んだ単結晶氷を用いたXAFS測定とDFT計算により、K⁺とCl⁻ではいずれも一分子の水を氷結晶格子内で置換した構造が最もあり得ることがわかった。この測定では単結晶氷中の低いイオン濃度とXAFSの検出感度の限界のため、直接スペクトル解析から構造を知ることはできなかったが、氷結晶内に取り込まれたイオンの構造に関する初めての実験データを提供した点、DFT計算を併用することで構造をある程度解明できた点で有意義であったと考えている。

6. 結語

著者らが取り組んできたX線分光による凍結水溶液に関わる研究を概説した。著者は溶液を対象とした研究してきたので、氷や凍結水溶液も溶液の延長線上で考える習慣がある。そのため、大気圧下で測定することを基本に考えてきた。しかし、これにはエネルギーの小さいX線が使えないという本質的な限界がある。つまり、原子番号の比較的小さな元素、たとえばLi, F, Na, Mg, P, Sなど、生物・生命、環境、エネルギーなどの観点から重要なものを測定の対象にできない。この点は方法論的な大幅な改善が必要である。また、購入できる装置レベルで測定できないかとの質問を国際会議などで度々受けている。感度の点で高輝度なX線を必要とするために放射光の使用が基本

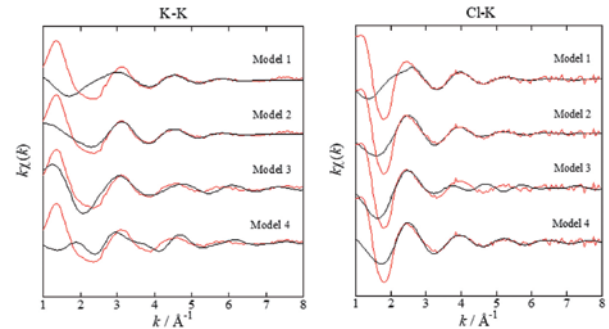


図12：DFT計算により最適化された構造に基づきFEFFで求めたXAFSスペクトル(黒線)と実験スペクトル(赤線)の比較。文献(Yashima et al. 2021)より転載。

Figure 12: Comparison of the averaged experimental XAFS spectrum for single-crystal ice samples (red curves) with those simulated based on the four models. Reproduced from Yashima et al. 2021.

になっているため、著者らのアプローチは多くの研究者にとってハードルがやや高いものになってしまっている。これも方法論的な限界となっており、妥協点を見出す必要があると考えている。

氷、凍結水溶液、FCSなどは未開の領域がたくさんある科学的な研究対象である。一方で、より多くの研究者をひきつけるためには、応用分野への広がりも重要である。今後、基礎科学だけでなく、応用科学的な観点からも多くの研究が展開されることを期待したい。そのためにも、多面的に研究していく必要があると考える。

参考文献

- Abbatt, J. P. D., Thomas, J. L., Abrahamsson, K., Boxe, C., Granfors, A., Jones, A. E., King, M. D., Saiz-Lopez, A., Shepson, P. B., Sodeau, J., Toohey, D. W., Toubin, C., von Glasow, R., Wren, S. N., and Yang, X. (2012) Halogen activation via interactions with environmental ice and snow in the polar lower troposphere and other regions. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 6237–6271.
- Aguilar-Islas, A. M., Rember, R. D., Mordy, C. W., and Wu, J. (2008) Sea ice-derived dissolved iron and its potential influence on the spring algal bloom in the Bering Sea. *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L24601
- Bartels-Rausch, T., Jacobi, H. W., Kahan, T. F., Thomas, J. L., Thomson, E. S., Abbatt, J. P. D., Ammann, M., Blackford, J. R., Bluhm, H., Boxe, C., Domine, F., Frey, M. M., Gladich, I., Guzmán, M. I., Heger, D., Huthwelker, T., Klán, P., Kuhs, W. F., Kuo, M. H., Maus, S., Moussa, S. G., McNeill, V.

- F., Newberg, J. T., Pettersson, J. B. C., Roeselová, M., and Sodeau, J. R. (2014) A review of air–ice chemical and physical interactions (AICI): liquids, quasi-liquids, and solids in snow. *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 1587–1633.
- H. Cho, H., Shepson, P. B., Barrie, L. A., Cowin, J. P., and Zaveri, R. (2002) NMR Investigation of the Quasi-Brine Layer in Ice/Brine Mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11226–11232.
- Cohen-Adad, R., Vallee, P., and Lorimer, J. W. (1991) Alkali metal and ammonium chlorides in water and heavy water (Binary systems). Solubility Data Series, Oxford, Pergamon.
- Conde, M. M., Rovere, M., and Gallo, P. (2017) Spontaneous NaCl-doped ice at seawater conditions: focus on the mechanisms of ion inclusion. *Phys Chem Chem Phys.*, **19**, 9566–9574.
- Doi, M., Harada, M., and Okada, T. (2022) In situ X-ray fluorescence evaluation of metal ion adsorption on ferric oxyhydroxide in frozen solutions. *ACS Earth Space Chem.*, **6**, 218–227.
- Fukuda, Y., Harada, M., and Okada, T. (2024) Adsorption/desorption characteristics of metal ions on ferric oxyhydroxide during a freeze-thaw cycle. *ACS Earth Space Chem.*, **8**, 263–273.
- Harada, M., Okada, T., and Watanabe, I. (2002) Solvation structure of bromide ion in anion-exchange resins. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 34–40.
- Harada, M., Sakai, H., Fukunaga, Y., and Okada, T. (2021) Hydration of bromide at reverse micelle interfaces studied by X-ray absorption fine structure. *J. Colloid Interface Sci.*, **599**, 79–87.
- Harada, M., Tasaki, Y., Qu, H., and Okada, T. (2012) Hydration of ions and salt crystallization in liquid phase coexistent with ice at temperature below eutectic point. *RSC Adv.*, **2**, 461–466.
- Harada, M., Watanabe, I., and Okada, T. (2003) X-ray absorption fine structure of ions attracted by zwitterionic surface monolayer. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2275–2280.
- Hlavay, J., and Polyak, K. (2005) Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water. *J. Colloid Interface Sci.*, **284**, 71–77.
- Honrath, R. E., Peterson, M. C., Guo, S., Dibb, J. E., Shepson, P. B., and Campbell, B. (1999) Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland snowpack. *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 695–698.
- Kataoka, S., Harada, M., and Okada, T., 2021, Microscale pH inhomogeneity in frozen NaCl solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 18595–18601.
- Krauskopf, K. B. (1956) Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **9**, 1–32.
- Legrand, M., de Angelis, M., and Delmas, R. J. (1984) Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in Antarctic snow and ice. *Anal Chim Acta*, **156**, 181–192.
- Martin, J. H., and Gordon, R. M. (1988) Northeast Pacific iron distributions in relation to phytoplankton productivity. *Deep-Sea Res., Part A*, **35**, 177–196.
- McNeill, V. F., Grannas, A. M., Abbatt, J. P. D., Ammann, M., Ariya, P., Bartels-Rausch, T., Domine, F., Donaldson, D. J., Guzman, M. I., Heger, D., Kahan, T. F., Klán, P., Masclin, S., Toubin, C., and Voisin, D. (2012) Organics in environmental ices: sources, chemistry, and impacts. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 9653–9678.
- Miyagawa, A., Harada, M., Fukuhara, G., and Okada, T. (2020) Space size dependent transformation of tetraphenylethylene carboxylate aggregates by ice-confinement. *J. Phys. Chem. B*, **124**, 2209–2217.
- Morganti, A., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Traversi, R., and Udisti, R. (2007) An improved flow analysis–ion chromatography method for determination of cationic and anionic species at trace levels in Antarctic ice cores. *Anal Chim Acta*, **603**, 190–198.
- Muto, T., Harada, M., Fukuhara, G., and Okada, T. (2020) Ice confinement-induced solubilization and aggregation of cyanonaphthol revealed by fluorescence spectroscopy and lifetime measurements. *J. Phys. Chem. B*, **124**, 3734–3742.
- Okada, T., and Harada, M. (2004) Hydration of halide anions in ion-exchange resin and their dissociation from cationic groups. *Anal. Chem.*, **76**, 4564–4571
- Person, R., Vancoppenolle, M., Aumont, O., and Malsang, M. (2021) Continental and sea ice iron sources fertilize the southern ocean in synergy. *Geophys. Res. Lett.*, **48**, e2021GL094761.
- Qu, H., Harada, M., and Okada, T. (2015) Freeze enrichment protocol based on voltammetric probing of liquid-phase growth in frozen aqueous electrolyte solutions. *Anal. Chem.*, **87**, 4314–4320.

- Qu, H., Harada, M., and Okada, T. (2017) Voltammetry of viologens revealing reduction of hydrophobic interaction in frozen aqueous electrolyte solutions. *ChemElectroChem*, **4**, 35–38.
- Srivastava, A., and Srivastava, P. C. (1990) Adsorption-desorption behaviour of zinc(II) at iron(III) hydroxide-aqueous solution interface as influenced by pH and temperature. *Environ. Pollut.*, **68**, 171–180.
- Takenaka, N., and Bandow, H. (2007) Chemical kinetics of reactions in the unfrozen solution of ice. *J.Phys.Chem. A*, **111**, 8780–8786.
- Takenaka, N., Tanaka, M., Okitsu, K., and Bandow, H. (2006) Rise in the pH of an unfrozen solution in ice due to the presence of NaCl and promotion of decomposition of gallic acids owing to a change in the pH. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 10628–10632.
- Tasaki, Y., Harada, M., and Okada, T. (2010) Eutectic transition of local structure for bromide Ion in bulk and on surface of doped ice. *J.Phys.Chem. C*, **114**, 12573–12579.
- Tasaki, Y., and Okada, T. (2011) Control of ice chromatographic retention mechanism by changing temperature and dopant concentration. *Anal.Chem.*, **83**, 9593–9599.
- Tasaki, Y., and Okada, T. (2012) Up to four orders of magnitude enhancement of crown ether complexation in aqueous phase coexistent with ice. *J.Am.Chem.Soc.*, **134**, 6128–6131.
- Tokumasu, K., Harada, M., and Okada, T. (2016) X-ray fluorescence imaging of frozen aqueous NaCl. *Langmuir*, **32**, 527–533.
- Tokumasu, K., Harada, M., and Okada, T. (2017) Freezing-facilitated dehydration allowing deposition of ZnO from aqueous electrolyte. *ChemPhysChem*, **18**, 329 – 333.
- Tu, Y.-J., Chang, C.-K., You, C.-F., and Wang, S.-L. (2012) Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process. *J. Hazard. Mater.*, **209–210**, 379–384.
- Watanabe, H., Harada, M., and Okada, T. (2014) Imbalance between anion and cation distribution at ice interface with liquid phase in frozen electrolyte as evaluated by fluorometric measurements of pH. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 15723–15731.
- Wilson, P.W. and Haymet, A.D. (2010) Effect of ice growth rate on the measured Workman–Reynolds freezing potential between ice and dilute NaCl solutions. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 12585–12588.
- Yanagisawa, K., Harada, M., and Okada, T. (2018) Liquid-liquid extraction from frozen aqueous phases enhances efficiency with reduced volumes of organic solvent. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 10120–10126.
- Yashima, Y., Okada, Y., Harada, M., and Okada, T. (2021) Structures of ions accommodated in salty ice Ih crystals. *Phys. Chem.Chem.Phys.*, **23**, 17945–17952.

偏極中性子小角散乱法による急冷糖溶液中に生成する ナノ氷結晶の構造解析

熊田 高之¹⁾, 中部 倫太郎¹⁾, 中川 洋¹⁾

2025年8月29日受付, 2025年10月1日受理

スピンコントラスト変調 (SCV) 小角中性子散乱 (SANS) は、水素核偏極度に伴う偏極中性子散乱曲線の変化から複合材料のナノ構造を解析する手法である。本研究では、SCV-SANS法を適用して急速凍結した糖溶液中に生成したナノ氷結晶の構造を検討した。その結果、飽和グルコース溶液中に生成したナノ氷結晶は厚さ2~3 nmの平板状構造を有し、これは過冷却水における氷結晶の臨界核生成サイズとほぼ等しいことが明らかとなった。

Structure analysis of nano-ice crystals in rapidly frozen sugar solutions using polarized small-angle neutron scattering

Takayuki Kumada¹, Rintaro Nakabe¹, Hiroshi Nakagawa¹

Spin-contrast-variation (SCV) small-angle neutron scattering (SANS) is a technique that determines nanostructures of composite materials from the proton-polarization-dependent polarized neutron scattering curves. We utilized the SCV-SANS technique to determine the structure of nano-ice crystals generated in rapidly frozen sugar solutions. We found that the nanoice crystals generated in saturated glucose solutions have a planar structure with a thickness of 2-3 nm, which was close to the critical nucleation size of ice crystals in supercooled water.

キーワード：凍結保存, ナノ氷結晶, 偏極中性子小角散乱, 水素核偏極
cryopreservation, nano-ice crystal, polarized small-angle neutron scattering, proton polarization

1. はじめに

精子・卵子などといった生体試料を凍結保存するためには、凍結保護剤を添加して細胞膜や細胞小器官などが破壊されないように氷結晶の形成を食い止める必要がある。そのなかでも、糖は毒性が低い凍結保護剤として注目されており、飽和溶解度に近い高濃度トレハロースやスクロースの添加による氷結晶成長抑制メカニズムの研究が多く進められている。

氷結晶の形成には氷核生成と成長の2段階にわけられる。氷結晶の体積分率は、大雑把に氷核生成の頻度と成長速度の積であらわされるが、同じ体積分率でも小さな氷結晶が多い方が生体試料への影響は低く抑えられる。つまり、氷核生成よりも氷結晶成長を抑制することが生体組織の保存に対する影響を低く抑える上で重要である (Chang & Zhao, 2021, Zhang *et al.*, 2019)。

不凍タンパク質は氷結晶の特定の結晶面に吸着しやすい構造になっており、その吸着した結晶面における氷結晶の

連絡先
熊田 高之
日本原子力研究開発機構
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4
Tel: 029-284-3834
Email: kumada.takayuki@jaea.go.jp

1) 日本原子力研究開発機構
Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Ibaraki, Japan

成長を強く阻害すると言われている。他の凍結保護剤でも同様の分子レベルの相互作用があるのではないかと考えられる。その一方で、これまで水溶液中の均一核生成の研究に用いられてきた光学顕微鏡測定では、分解能の高い位相差法 (Shimada & Furukawa, 2018) を用いてもサブマイクロメートル以上の氷結晶しか観測できない。X線回折法では、原理上Scherrer則を用いて氷結晶の回折ピークの拡がりから50 nm以下程度の結晶ドメインの大きさを決めることができるが、実際にはアモルファス氷の信号の重なりなどもあって難しい。結晶が成長すればするほど、凍結保護剤と氷結晶面との分子間相互作用以外の、例えば結晶中心と末端部の温度勾配などといったマクロスコピックな要因が結晶のモルフォロジー形成に大きな影響を与えるようになり、議論が凍結保護剤による氷結晶成長の阻害メカニズム解明から遠ざかってしまう。

2. SCV-SANS法

そのような背景の下、我々が開発をすすめてきたスピコントラスト変調 (SCV) 中性子小角散乱法 (SANS) を用いれば、ナノスケールの氷結晶が観測できるようになるのではないかと考えた (Kumada *et al.*, 2023)。SCV-SANS法は、中性子の軽水素核に対する散乱能がスピン方向に依存する性質 (図1) を利用した、複合材料の構造解析手法である。試料中の水素核スピン偏極度 P_H に応じて変化する複数の散乱パターンを解析することで、複合材料中における成分ごとの構造とそれらの絡み合い状態を決定することができる (図2)。

SCV-SANS法に用いる波長0.6 nm近傍の冷中性子の偏極技術はすでに確立しており、偏極素子を配置するだけで偏極度98%以上の偏極中性子ビームが得られる。一方、磁気モーメントが電子スピンの1/660しかない水素核スピンの偏極が容易ではなく、1 K, 3 Tの低温強磁場下でも熱平衡条件下で偏極度は0.2%にしかならない。そこで、磁気共鳴技術を用いて試料中に添加した電子スピンから核スピンへの偏極移動により準平衡条件ながら核スピンの偏極度を大きく引き上げる動的核スピン偏極 (DNP) 法を用いる (図3) (Kumada *et al.*, 2009)。

SCV-SANS法は、1989年に西ドイツのStuhrmann (Knop *et al.*, 1989) により原理実証されたものの、当時の技術では水素核の偏極が非常に難しくその後の研究展開が限定されていた。そこで我々は、性能をむやみに追求しない代わりに扱いやすい小型のDNP装置を開発して、自身が管理・運営する研究用原子炉 (JRR-3) の小角散乱装置 (SANS-J)、

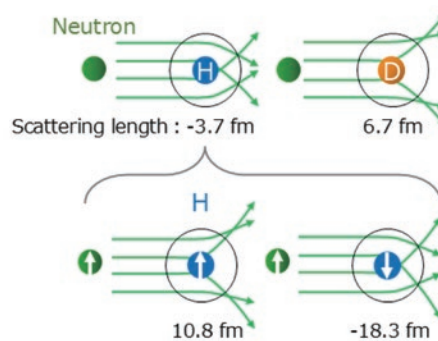


図1：上段：熱冷中性子の無偏極時における軽水素と重水素に対する散乱の違い。数値は干渉性散乱長を示す。下段：中性子と軽水素のスピン方向に応じて散乱が変化の様子を示したもの。

Figure 1: Upper, coherent scattering lengths of unpolarized thermal and cold neutrons against hydrogen and deuterium; Lower, spin-dependent coherent scattering length of thermal and cold neutrons against hydrogen.

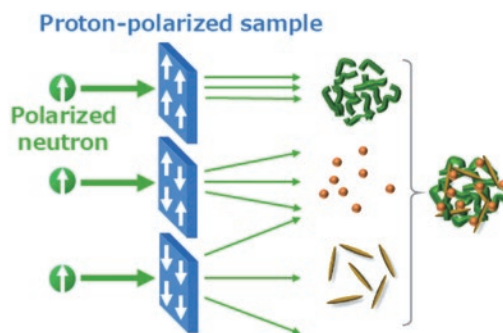


図2：SCV-SANSにおいては、試料の水素核偏極度 P_H に依存して変化する偏極中性子の散乱パターンから複合材料における各成分のナノ構造とそれらの絡み合い状態を決定する。

Figure 2: SCV-SANS reveals nanostructure of each component of composite materials and entangles among the components from the P_H -dependent polarized-neutron scatterings.

ならびに大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設 (J-PARC MLF) の小角散乱装置 (BL15, TAIKAN) に組み込みSCV-SANS実験を成功させてきた。SCV-SANS実験には、高度な磁気共鳴と散乱双方の知見を必要とすることもあり、現在SCV実験は、我々を含めて世界で3つの中性子施設でしか行うことができない。

SCV-SANS実験を行うためにはDNP法で試料中の水素核を偏極度 P_H で10%程度以上にしなければならない。水素核を偏極するための条件は、

- 試料中に電子スピンの供給源となる2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO), 4-ヒドロキシTEMPO (TEMPOL) などの安定フリーラジカルが分散していること
- 核スピンの緩和を誘導する電気伝導体やTEMPO誘導体を除く磁性体が入っていないこと

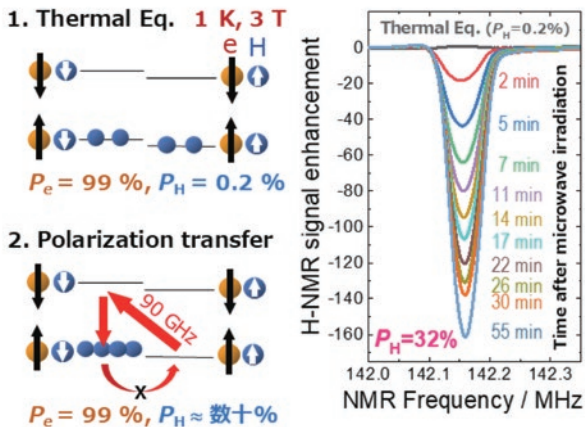


図3：DNPによる水素核偏極の原理。1 K, 3 Tの低温強磁場下において、電子スピンは偏極度 (P_e) 99%まで偏極するのにに対し、磁気モーメントが小さい水素核は0.2%しか偏極しない (左上)。そこに電子スピンのゼーマンエネルギーの和分のエネルギーを持つマイクロ波を照射すると、電子スピンの緩和と水素核スピンの励起される。電子スピンの緩和はミリ秒で緩和する一方で水素核スピンの緩和は数分から数時間に及ぶほど遅い。マイクロ波による水素核スピンの励起速度が緩和速度を大きく上回った時、水素核スピンの偏極度は電子スピンの偏極度と同程度まで超偏極される (左下)。右はマイクロ波照射後のH-NMR信号の増大を示したものである。

Figure 3: Mechanism of DNP and enhancement of proton polarization. Whereas electron spin polarization (P_e) of 99% is obtained, P_H is only 0.2% at the thermal equilibrium condition at 1 K and 3.3 T (Upper left). However, by irradiating microwave with energy corresponding to the sum of Zeeman energy of electron and proton spins, the electron and proton spins are excited. Whereas the electron spins relax within milliseconds, the relaxation time of proton spin amounts to minutes to hours. When the excitation rate far exceeds the nuclear-spin relaxation rate, proton polarization increases close to P_e (Lower Left). The right shows enhancement of H-NMR signal after irradiation of the microwave.

の2点である。なお、純水は凍結時に添加したTEMPOLが氷結晶から排斥され氷結晶の界面に凝集してしまうことから、代わりに水-グリセロール混合液を用いるのが一般的である。そのような中、我々は結晶化度の低い急冷濃厚糖溶液を用いると、水-グリセロール混合液と同様に高い偏極度が得られることを見出し、SCV-SANS実験のスタートに漕ぎつけた。

3. 実験

試料は45wt%グルコース、72wt%フルクトース、34wt%マルトースのD₂O溶液 (*h*-glu/D₂O, *h*-fru/D₂O, *h*-mal/D₂O)、および52wt%重水素化グルコースのH₂O溶液 (*d*-glu/H₂O)を用いた。溶媒に合わせてそれぞれの糖はあらかじめOH基はD置換、OD基はH置換した。図1に示すように、中性子のHとDに対する干渉性散乱長は大きく異なる。後述するよう

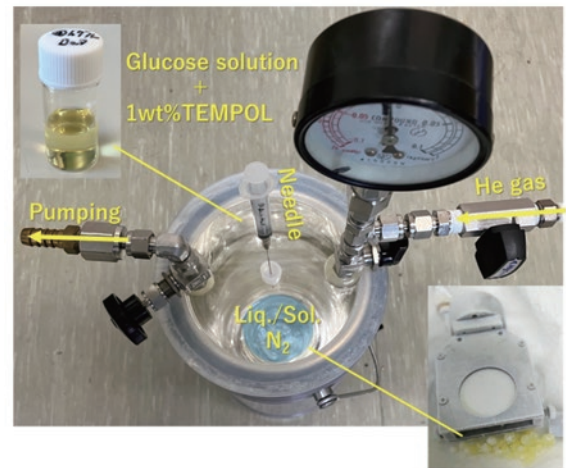


図4：糖溶液の急速凍結装置。デュワー内の液体窒素を1時間程度ポンピングして固化させたのち、ヘリウムガスで常圧までバージしてから1 wt%TEMPOLを添加した糖溶液を注射針から滴下する。滴下した液滴は固体窒素表面で瞬時に凍結して直径3mmのビーズとなる。ビーズは液体窒素中で試料セルに詰めた後、極低温を維持したままDNP装置に取り付ける。

Figure 4: Rapid-freezing apparatus for sugar solutions. After solidifying liquid nitrogen in the Dewar by pumping, we purged with helium gas and dropped the 1 wt%TEMPOL-doped sugar solution samples through the needle to prepare 3-mm-diameter frozen beads. These beads were filled in the sample cell and set to the DNP apparatus while maintaining cryogenic temperature.

に、糖と溶媒でH体とD体を使い分けたのは、糖を排斥する氷結晶と濃縮するアモルファス相でH/Dの比が異なることを利用して、両者の散乱長の違いを際立たせるためである。各試料にTEMPOLを1 wt%添加、脱気処理を施した後注射針を通して、液体窒素の減圧冷却によってつくられた固液混合窒素に滴下し、直径3mm弱のビーズ状固体試料とした (図4)。液体窒素でなく固液混合窒素を用いたのは、滴下した液滴のまわりに沸騰した窒素ガスが膜を作り急冷条件が損なわれるのを防ぐためである。アモルファス氷の熱伝導率から、滴下した試料の冷却速度は数十K/sと見積もられる。試料は低温を維持したままJ-PARC MLF BL15にセットされたDNP装置に挿入した。SCV-SANSでは、1.2 K, 3.33 T下で94 GHzのマイクロ波を印加することで水素核を偏極しながら偏極中性子の小角散乱を測定した。

4. 結果と考察

図5(a)-(d)は、各糖溶液のSCV-SANS曲線を示す。運動量移行 $Q \leq 1 \text{ nm}^{-1}$ における散乱強度の立ち上がりは干渉性散乱であり、ここから構造情報が取り出せる。一方、 $Q > 1 \text{ nm}^{-1}$ の平坦部は構造情報を持たない水素原子の非干渉性散乱であり本稿では論じない。

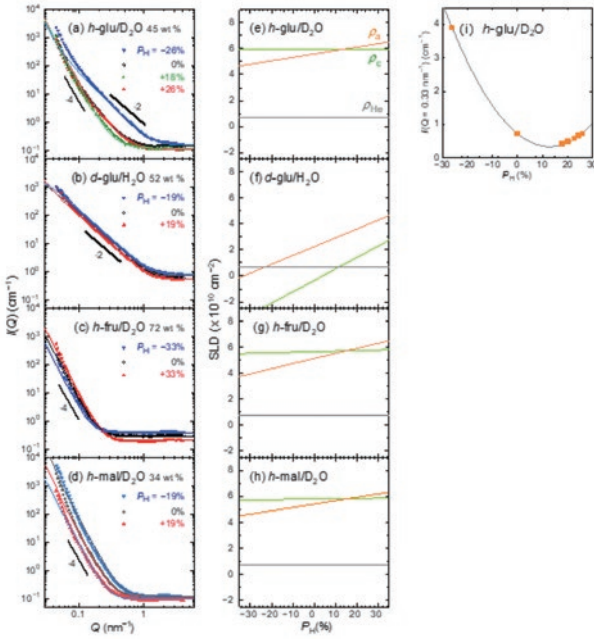


図5: (a)–(d) SCV-SANS 曲線; (e)–(h) ρ_a , ρ_c , および ρ_{He} の計算値; (i) $h\text{-glu}/\text{D}_2\text{O}$ における $Q = 0.33 \text{ nm}^{-1}$ での散乱強度の P_{H} 依存変化。 (a)–(d) における細実線はフィッティング曲線を示す (Kumada *et al.*, 2023)。

Figure 5: (a)–(d) SCV-SANS curves; (e)–(h) calculated values of ρ_a , ρ_c , and ρ_{He} ; (i) variation of scattering intensity at $Q = 0.33 \text{ nm}^{-1}$ with P_{H} for $h\text{-glu}/\text{D}_2\text{O}$. The narrow solid lines in (a)–(d) show the fitting curves (Kumada *et al.*, 2023).

$h\text{-glu}/\text{D}_2\text{O}$ では, $0.1 \text{ nm}^{-1} \leq Q \leq 1 \text{ nm}^{-1}$ の領域で信号強度 $I(Q)$ は $I(Q) \propto Q^{-2}$ に従い, $Q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ では $I(Q) \propto Q^{-4}$ に従って変化した。前者の散乱強度は P_{H} に対して $P_{\text{H}} = 13\%$ に極小を持つ顕著な二次関数的な変化 (図5(i)) を示したのに対し, 後者は P_{H} とともにわずかに増加するのみであった。 $d\text{-glu}/\text{H}_2\text{O}$ では, $I(Q) \propto Q^{-2}$ の散乱のみが確認されその強度は $h\text{-glu}/\text{D}_2\text{O}$ に比べ10倍程度高く, P_{H} 上昇とともにいわずかに減少する傾向を示した。一方 $h\text{-fru}/\text{D}_2\text{O}$ では, $I(Q) \propto Q^{-4}$ の散乱のみが確認され, その強度は P_{H} の上昇とともに増加した。 $h\text{-mal}/\text{D}_2\text{O}$ でも, $h\text{-fru}/\text{D}_2\text{O}$ と同様に $I(Q) \propto Q^{-4}$ の散乱のみが確認されたが, その強度は逆に P_{H} の増加とともに減少していた。

図5(e)–(h) は, 氷結晶とアモルファス氷の体積当たりの偏極中性子干渉性散乱長の和 (散乱長密度, SLD) の P_{H} に対する変化を計算したものである (ρ_c , ρ_a)。ここでの, SLD はいわば中性子に対する屈折率 (もっと正確には屈折率1からの減少量) のようなものである。界面における光の反射強度が界面を挟む二つの物質の屈折率差の自乗に比例するように, 中性子の散乱強度も SLD 差の自乗に比例する。(e) (g)(h) において, ρ_c が P_{H} に対して変化しないのは, 氷結晶は糖を排除して H を含まない純粋な D_2O 結晶を生成している

ことに対応する。反対に, ρ_a は H 体を多く含む糖の濃縮により P_{H} に対する傾きが強くなる。

氷結晶の散乱強度 $I_c(Q)$ は, 数密度 n_c , 体積 V_c , 形状因子 $F_c(Q)$ を用いて

$$I_c(Q) = n_c V_c^2 |\rho_c - \rho_a|^2 F_c(Q) \quad (1)$$

とあらわされる。一方, アモルファス氷は熱収縮により内部に無数のひび割れを作ると考えられており (Yamamuro, 2004)。ひびが数十 nm より厚いとき, 今回の測定 Q 領域における散乱強度 $I_a(Q)$ は, 試料が浸かっている液体 He の SLD ρ_{He} と定数 K を用いて

$$I_a(Q) = K |\rho_s - \rho_{\text{He}}|^2 Q^{-4}, \quad (2)$$

と表される。非干渉散乱成分を除くと $I(Q)$ は両者の和となる (Hashimoto *et al.*, 2007)。

図5(e)と(i)に示すように, $h\text{-glu}/\text{D}_2\text{O}$ においては, $P_{\text{H}} = 13\%$ 付近で $\rho_c = \rho_a$ となり $I(Q) \propto Q^{-2}$ の散乱は極小値をとることから, 同散乱は $I_c(Q)$ つまり氷由来の散乱と考えられる。一方, P_{H} に対する強度変化が小さい $I(Q) \propto Q^{-4}$ の散乱は $I_a(Q)$ 由来のものであると考えられる。 $d\text{-glu}/\text{H}_2\text{O}$ では, $I(Q) \propto Q^{-2}$ に比例した散乱が強く観測された。これは図5(f) に示すように, $h\text{-glu}/\text{D}_2\text{O}$ に比べ $|\rho_c - \rho_a|$ が大きいためである。一方, P_{H} の上昇とともに強度が僅かしか減少しないのは, $|\rho_c - \rho_a|$ の P_{H} に対する変化割合が小さいことに対応している。 $I(Q) \propto Q^{-2}$ であることは氷結晶が板状であることを示しており (Hashimoto, 2017), おおよそ板厚は 2–3 nm, 面広がり は数十 nm 程度になっていることがわかった。

一方, $h\text{-fru}/\text{D}_2\text{O}$ では糖濃度が高すぎて氷結晶が生成していないことが X 線回折実験からわかっている。観測された $I(Q) \propto Q^{-4}$ の散乱はひび割れ由来のものであり, 図5(g) から読み取れる $|\rho_s - \rho_{\text{He}}|$ と同様に P_{H} とともに強度が増大している。

$h\text{-mal}/\text{D}_2\text{O}$ における $I(Q) \propto Q^{-4}$ の散乱は, P_{H} の増加とともに減少していることから, ひび割れではなくあくまで氷結晶由来の散乱である。本結果から, 生成した氷結晶が数十 nm 以上の厚さを持った平板かバルクを形成していることを示す。

グルコースとマルトースの水溶液中で氷結晶の形状がなぜこうも違うのか? 原著論文 (Kumada *et al.*, 2023) では糖の種類に依存した氷結晶成長抑制効果の違いではないかと推察したが, 後日行った追加実験の結果は, どうやら糖の種類よりも糖濃度がナノ氷結晶の形状を決定する大きな因

子になっていることを示唆している。こちらについてはま
とまり次第報告する予定である。

5. 展望

現状は、SCV-SANS法を用いてとにかくnm厚板状氷結
晶が見えたことを報告している状態である。今後は、添
加濃度を揃えた複数種類・濃度の糖溶液で測定を行うな
ど、系統的に凍結保護剤による氷結晶の成長に与える影
響の違いを議論したい。

また、今後は圧力による氷結晶の成長抑制効果の研究に
展開したいと考えている。糖添加と同様に、水に圧力を
かけると氷結晶の前駆体である低密度水が減少するため
氷結晶が生成しづらくなることがわかっている (Suzuki &
Takeya, 2022)。凍結保存により大きな影響を及ぼす氷結
晶の成長に対し、圧力はどのように働くのか、今後SCV-
SANS法を用いて明らかにしていきたいと考えている。

謝辞

本研究を共に進めていただいた共著者の皆様、水の結
晶成長に関し議論いただいた物質材料研究機構の鈴木芳
治氏、東海大学の佐々木海渡氏に深く感謝申し上げます。
本研究はJ-PARC MLFプロジェクト課題 (2021P0502,
2022P0502) において、JSPS科研費21H03741の支援を受け
て実施されました。

参考文献

- Chang, T. and Zhao, G. (2021) Ice Inhibition for
Cryopreservation: Materials, Strategies, and Challenges. *Adv
Sci (Weinh)* **8**, 2002425.
- Hashimoto, T., Tanaka, H., Koizumi, S., Naka, K. and Chujo, Y.
(2007) A combined small-angle scattering study of a chemical
reaction at specific sites and reaction-induced self-assembly
as a problem in open non-equilibrium phenomena. *J. Appl.
Crystallogr.* **40**, s73-s77.
- Hashimoto, T. (2017) X線・光・中性子散乱の原理と応用。
講談社。東京。
- Knop, W., Schink, H.-J., Stuhrmann, H. B., Wagner, R.,
Wenkow-Es-Souni, M., Scharpf, O., Krumpolc, M.,
Niinikoski, T. O., Rieubland, M. and Rijllart, A. (1989)
Polarized neutron scattering by polarized protons of bovine
serum albumin in deuterated solvent. *J. Appl. Crystallogr.* **22**,

352-362.

- Kumada, T., Nakagawa, H., Miura, D., Sekine, Y., Motokawa,
R., Hiroi, K., Inamura, Y., Oku, T., Ohishi, K., Morikawa,
T., Kawamura, Y. and Kawai, K. (2023) Polarized Neutrons
Observed Nanometer-Thick Crystalline Ice Plates in Frozen
Glucose Solution. *J Phys Chem Lett* **14**, 7638-7643.
- Kumada, T., Noda, Y., Hashimoto, T. and Koizumi, S. (2009)
Dynamic nuclear polarization system for the SANS-J-II
spectrometer at JAEA. *Physica B: Condensed Matter* **404**,
2637-2639.
- Shimada, W. and Furukawa, S. (2018) Rapid growth of ice
crystal dendrite tips in dilute solution of trehalose. *J. Cryst.
Growth* **493**, 25-29.
- Suzuki, Y. & Takeya, S. (2022) Transformation process of ice
crystallized from a glassy dilute trehalose aqueous solution.
Phys Chem Chem Phys **24**, 26659-26667.
- Yamamuro, O. (2004) Structural Relaxation and Low-energy
Excitation in Amorphous Ice and Related Glasses. AIP Conf.
Proc., 627-630.
- Zhang, M., Gao, C., Ye, B., Tang, J. and Jiang, B. (2019) Effects
of four disaccharides on nucleation and growth of ice crystals
in concentrated glycerol aqueous solution. *Cryobiology* **86**,
47-51.

純水および凍結した高分子 - 水系の誘電緩和

樋口 将馬^{1,3)}, 佐々木 海渡^{2,3)}, 喜多 理王^{2,3)}, 八木原 晋^{2,4)}, 新屋敷 直木^{2,3)}

2025 年 8 月 31 日受付, 2025 年 11 月 21 日受理

我々は、純水から形成した氷や凍結したgelatin, poly (vinylpyrrolidone) (PVP), bovine serum albumin (BSA), poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) の水混合系に対し、誘電分光法を用いた研究を行ってきた。純水から形成された氷の誘電緩和時間は試料の調製方法によって変化することを示した。凍結した高分子-水系では不凍溶液相と氷相を含み、不凍水、高分子、氷の、主に3種類の緩和が観測される。この3種類の緩和は高分子の種類や濃度によって変化する。本稿では、観測された3種類の誘電緩和の特徴とその解釈について解説する。

Dielectric Relaxation of Pure Water Ice and Partially Crystallized Polymer-Water Mixtures

Shoma Higuchi^{1,3)}, Kaito Sasaki^{2,3)}, Rio Kita^{2,3)}, Shin Yagihara^{2,4)}, and Naoki Shinyashiki^{2,3)}

We have investigated ice formed from pure water and partially crystallized polymer-water mixtures of gelatin, poly(vinylpyrrolidone) (PVP), bovine serum albumin (BSA), and poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) using dielectric spectroscopy. The dielectric relaxation time of ice formed from pure water has been found to vary depending on the preparation method of ice. In partially crystallized polymer-water mixtures, the dielectric relaxation time of ice significantly changes depending on the type and concentration of polymers. In this article, we review and discuss the characteristics of dielectric relaxation in pure ice and partially crystallized polymer-water mixtures, focusing on the factors that govern these behaviors.

キーワード：水、氷、不凍水、高分子-水系、誘電緩和

Water, Ice, Uncrystallized water, Polymer-water Mixtures, Dielectric relaxation.

1. はじめに

一般に、常圧下において水溶液を結晶化させると、六方晶のhexagonal Ice (氷 I_h)、立方晶のcubic ice (氷 I_c)、氷

I_h と氷 I_c が積層不整を起こしたstacking disordered ice (氷 I_{sd})が形成される。この氷結晶構造は溶質の種類や濃度、さらには冷却速度によって変化することが明らかになっている。高圧力下で形成される氷は多様な結晶構造が知ら

連絡先

新屋敷 直木

東海大学理学部物理学科

〒 259-1592 神奈川県平塚市北金目 4-1-1

Tel: 0463-63-4210

Email: ns@tokai.ac.jp

1) 東海大学大学院総合理工学研究科

Graduate School of Science and Technology, Tokai University, Kanagawa, Japan

2) 東海大学理学部物理学科

Department of Physics, School of Science, Tokai University, Kanagawa, Japan

3) 東海大学マイクロ・ナノ研究開発センター

Micro/Nano Technology Center, Tokai University, Kanagawa, Japan

4) 水構造解析室

Water Structures Analysis Laboratory, Kanagawa, Japan

れているが、本稿では常圧で観測された氷のみを扱う。

分子運動を観測する手法は核磁気共鳴法 (Jin et al. 2025) や、動的粘弾性測定 (Kulik and Boiko 2018), 中性子散乱法 (Langel 2023), 光散乱法 (Knysh et al. 2023) など様々なものがある。誘電分光法 (Kremer and Schönhals, 2003; Woodward, 2021) はその中でも群を抜いて最も観測時間窓が広いことが特徴であり、メガ秒からピコ秒のおよそ18桁の時間域をカバーするため、固体から液体までを複素誘電率という1つの物理量として観測可能な手法である。

物質に電場を印加すると分極が誘起される。この分極は主に、電子分極や原子分極のような短い時間で起こる瞬时分極と呼ばれる分極、電気的な極性を持つ物質の双極子モーメントの配向による配向分極 (双極子分極とも呼ばれる) などがある。一般に、誘電分光測定では、配向分極を観測し、以下に示す複素誘電率の周波数 (f) 依存性を得る。

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) - j\varepsilon''(f) \quad (1)$$

j は $j^2 = -1$ の虚数単位である。実数部 (ε') は分極によって蓄えられた電荷によるエネルギーに比例する量であり、比誘電率である。一方、虚数部 (ε'') は分極によって熱として失われるエネルギーに対応する量であり、誘電損失と呼ばれる。複素誘電率の周波数依存性を測定すると、分極が印加電場に追従できなくなる周波数域で誘電緩和が観測される。Figure 1にDebye緩和の複素誘電率の周波数依存性を示す。誘電緩和は複素誘電率の実数部が周波数の増加と共に小さくなり、虚数部ではピークが観測される。このピークの周波数 (f_{peak}) が分子運動の緩和時間 (τ) に対応する。実数部で観測される緩和による誘電率の変化量が緩和強度 ($\Delta\varepsilon$) であり、緩和に寄与する分子の数密度や双極子モーメントの大きさと双極子の配向相関および温度 (T) によって決まる。

純水から形成した氷の誘電緩和は多くの研究が行われてきた (Auty and Cole, 1952; Bilgram and Granicher, 1974; Bjerrum, 1952; Gough and Davidson, 1970; Johari and Jones, 1978; Johari and Whalley, 1981; Kawada, 1978; Khamzin and Nasybullin, 2018; Khamzin et al., 2021; Khamzin and Nigmatullin, 2017; Murthy, 2002; Popov et al., 2017; Popov et al., 2015; Sasaki et al., 2016; Würz and Cole, 1969)。一方、凍結した水溶液の誘電緩和の研究は少ない。水溶液が凍結すると、氷の結晶化によって不凍溶液相と氷の相の二相に分離する。不凍溶液相では凍結前と比べ溶質濃度が高くなる。これを凍結濃縮と呼ぶ。この相分離は水溶液を不

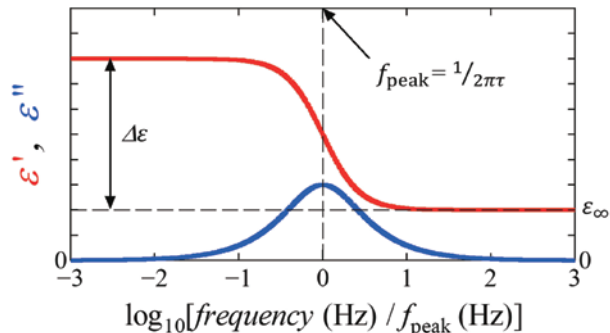


図1: デバイ緩和における複素誘電率の周波数依存性。線の色は実数部(赤)および虚数部(青)を示す。

Figure 1: Frequency dependences of the complex permittivity for Debye relaxation. The line colors indicate the real part (red) and imaginary part (blue).

均一にし、誘電スペクトルが多数の緩和を含むため複雑であり、その評価を困難にする。さらに、氷の緩和時間は、試料の調製方法によって変化する。そのため、以下で説明するが、冷却条件により氷の緩和は変化する。これらが、部分的に凍結する水溶液の誘電緩和の研究が少ない理由であると考えられる。

本稿ではまず初めに、筆者らが取り組んできた純水から形成した氷の誘電緩和について解説する。次に、凍結した高分子-水系で観測された様々な誘電緩和について解説する。本稿では、合成高分子であるpoly(vinylpyrrolidone) (PVP), poly(vinyl methyl ether) (PVME), poly(ethyleneimine) (PEI), poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) マイクロゲルのほか、球状タンパク質であるbovine serum albumin (BSA), 変性したタンパク質であるgelatinと水の混合系も総称として高分子-水系と呼ぶ。

2. 純水から形成された氷の誘電緩和

氷は結晶中の水分子の酸素の位置は固定されているが水素の位置が無秩序で固定されていないため、水分子の配向による誘電緩和が観測される。氷の誘電緩和は古くから実験と理論の両方で研究の対象とされてきたが、頻繁に引用される観測例はAutyらの文献(Auty and Cole 1952)と、Johariらの文献 (Johari and Whalley 1981) である。Figure 2にAutyとJohariの文献で示された氷の誘電緩和時間の対数の温度の逆数に対するプロット (アレニウスプロット) を示す。Autyらが観測した氷の緩和の緩和時間は、活性化エネルギー (E_a) がおよそ50 kJ/molのArrhenius型の温度依存性を示した。本稿では緩和時間の温度依存性が温度域

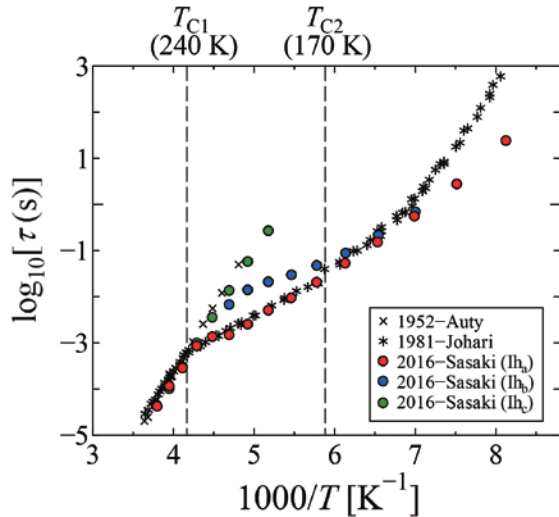


図2: Sasakiによるice-Ih_a (赤丸), Ih_b (青丸), Ih_c (緑丸), Autyのice (黒十字), および Johariのice (黒星)について得られた緩和時間(τ)の温度(T)依存性. データはSasaki et al. (2016a), Auty and Cole (1952), およびJohari and Whalley (1981) から引用した.

Figure 2: Temperature (T) dependences of the relaxation time (τ) for Sasaki ice-Ih_a (red circles), Ih_b (blue circles), and Ih_c (green circles), Auty ice (black crosses), and Johari ice (black stars) are plotted together. The data were taken from Sasaki et al. (2016a), Auty and Cole (1952), and Johari and Whalley (1981).

によって変化しない氷の緩和時間の温度依存性をAuty型と呼ぶ. 一方, Johariらが観測した氷の緩和は3つの温度域によって緩和時間の温度依存性が異なる特徴を示した. Johariらが観測した氷の緩和時間は240 K(T_{C1})以上の高温域ではAutyらの結果とよく一致するが, 240 K $>$ T $>$ 170 Kでは緩和時間の温度依存性が小さく E_a が約20 kJ/molである. さらにおよそ170 K (T_{C2}) 以下の温度域では温度の低下とともに緩和時間の温度依存性が徐々に大きくなる. 本稿ではこのような氷の緩和の緩和時間の温度依存性をJohari型と呼ぶ.

Sasakiらは, 様々な方法で氷を調製し, 氷の緩和時間の多様性の原因を調べた (Sasaki et al. 2016a). 試料として用いた水は, 蒸留後イオン交換樹脂と活性炭フィルターにより処理し, 1 kPaの真空化で気泡が生成されなくなるまで1 h攪拌して脱気した比抵抗18.2 M Ω ·cmの純水である. この水を電極に入れ, 5 K/minで298 Kから113 Kまで冷却することで得られた氷をIce Ih_aとした. 一方, 265 Kの環境試験器中でビーカーに入れた水を攪拌せず結晶化させた氷をIce Ih_bとした. また, 265 Kの環境試験器中でビーカーに入れた水をマグネティックスターラーで攪拌させながらゆっくりと結晶化させて得た氷をIce Ih_cとした. これらの氷の誘電緩和のピーク周波数から求めた緩和時間

をFigure 2に示す. Ice Ih_aとIh_bはJohari型, Ice Ih_cはAuty型の氷の緩和時間の温度依存性を示した. Ice Ih_a, Ih_b, Ih_cの3種の氷が調製された状況から, それぞれの氷の緩和時間の温度依存性の違いは, 結晶構造中に残り残された不純物量に起因すると考えた (Sasaki et al. 2016a). Ice Ih_aやIh_bでは急速な結晶化によって結晶構造中に不純物が入り込まれ, その不純物を要因とする格子欠陥がJohari型の温度依存性をもたらしたと解釈された. 一方で, Ice Ih_cの攪拌を伴うゆっくりとした結晶化では, 不純物が排除されたことで, Auty型の温度依存性を示すと解釈された (Sasaki et al. 2016a).

氷の誘電緩和時間の温度依存性が温度域により異なるメカニズムは氷の水素結合の二種類の欠陥を用いて説明されている. 水素結合欠陥の一つはL-, D-defectやBjerrum defect (Bjerrum 1952) と呼ばれる. これは, 氷結晶中の隣接した二つの水分子に注目した際, 酸素-酸素間に二個の水素が位置する (D-defect), あるいは水素が存在しない (L-defect) 欠陥であり, 欠陥の拡散にともなう氷の水素結合ネットワークの組み換えが誘電緩和として観測されるという考えである. もう一つは不純物やイオンによる欠陥である. Johariらによる説明 (Johari and Whalley 1981) では, 240 K以上の高温域 ($T > T_{C1}$) ではL-D-defectが支配的で, 170 - 240 Kの中温域 ($T_{C1} > T > T_{C2}$) では不純物による欠陥が支配的となる. さらに170 K以下の低温域 ($T < T_{C2}$) では, 不純物による欠陥が減少することで再度L-D-defectを生成するためのエネルギーが寄与し, 活性化エネルギーが増加すると考えた. 他方, Bilgramら (Bilgram and Granicher 1974) およびPopovら (Popov et al. 2015) の説明によると, 中温域の氷の緩和時間の温度依存性は, 不純物の混入による格子欠陥ではなく, プロトトンネリングによるOH⁻とH₃O⁺の生成消滅による説明も試みられている. Khamzinらのtrap-controlled proton transport model (Khamzin et al. 2021) では, 氷の誘電緩和時間が3つの異なる温度領域で異なる緩和メカニズムによって支配される理由を説明している. このモデルによれば, 高温域では配向欠陥 (orientational defects), 中温域ではイオン欠陥 (ionic defects), 低温域ではイオン欠陥が配向欠陥にトラップ (trap) される現象が, それぞれの温度域による氷の緩和時間を決定する原因となることが示された.

3. 凍結した高分子-水系の誘電緩和

凍結していない高分子-水系では, 高分子もしくは水と高分子の協同運動による α 緩和, 液体状態の水の局所的

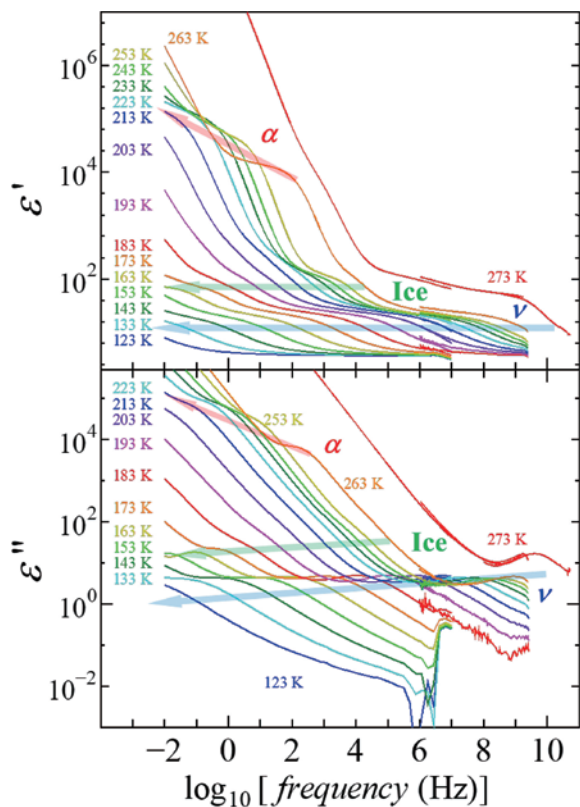


図3：123 Kから273 Kの温度範囲において10 K間隔で測定した40 wt.%ゼラチン-水系の誘電スペクトルの実数部 (ϵ') および虚数部 (ϵ'')。データはSasaki et al. (2014)から引用した。

Figure 3: Real (ϵ') and imaginary (ϵ'') components of the dielectric spectra of the 40 wt.% gelatin-water mixture suspension at intervals of 10 K between 123 K and 273 K. The data were taken from Sasaki et al. (2014).

な分子運動による ν 緩和が観測される (Cervený et al. 2008; Shinyashiki et al. 2007a)。低分子量物質の水溶液では室温付近では1つの緩和が観測され、温度低下によって α 緩和と ν 緩和の分離が起こる場合もある (Grzybowska et al. 2005; Shinyashiki et al. 2007a; Yamamoto et al. 2015)。一方、高分子-水系では室温付近でも明確に α 緩和と ν 緩和がそれぞれ観測される場合もある (Fujii et al. 2020; Hussan et al. 2025; Sasaki et al. 2014; Sasaki et al. 2016b; Shinyashiki et al. 1994; Takatsuka et al. 2024)。

我々はこれまでにgelatin, PVP, PVME, PEI, PVA, BSA, PNIPAMマイクロゲルの凍結した高分子-水系の誘電緩和について研究を行ってきた (Fujii et al. 2020; Sasaki et al. 2014; Sasaki et al. 2017; Shinyashiki et al. 1994; Shinyashiki et al. 2007b; Shinyashiki et al. 2009; Vijayakumar et al. 2023; Yasuda et al. 2017)。273 K以下で高分子-水系が凍結すると、 α 緩和、 ν 緩和、氷の分子運動に起因する緩和の主に3種類の緩和が観測された。PVME, PEI, PVAの高分子-水系で

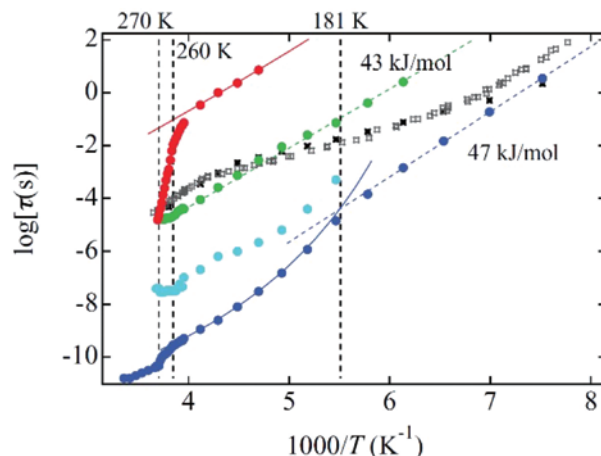


図4：40 wt.%ゼラチン-水系における緩和時間 (τ) の温度 (T) 依存性。 α 緩和 (赤丸)、 ν 緩和 (青丸)、および氷の緩和 (緑丸) を示す。本図は、Sasaki et al. (2014) のFigure 4より、AIP Publishingの許可を得て転載したものである。

Figure 4: Temperature (T) dependence of the relaxation time (τ) for the 40 wt.% gelatin-water mixture. The relaxation processes of α (red circles), ν (blue circles), and ice (green circles) are shown. Reprinted from Figure 4 of Sasaki et al. (2014) with the permission of AIP Publishing.

は ν 緩和のみを観測対象とし、その特徴を比較した。一方、gelatin, PVP, BSA, PNIPAMマイクロゲルでは、 α 緩和、 ν 緩和、氷の緩和を観測した。Figure 3にその一例として40 wt.% gelatin-水系における123 Kから273 Kの様々な温度の誘電率の実数部および虚数部の周波数依存性を示す。凍結温度では、 α 緩和は ν 緩和や氷の緩和よりも低周波側の数Hz-数千Hz域、氷の緩和は α 緩和の高周波側で ν 緩和の低周波側の数千Hz域、 ν 緩和は-GHz域で観測される。これらの緩和は、温度の低下とともに低周波側にシフトする。 α 緩和と ν 緩和は凍結した高分子-水系の不凍溶液相で起こり、氷の緩和は氷の相で起こる。そのため、凍結温度で多くの水が結晶化し急激な凍結濃縮が起こると、 α 緩和と ν 緩和は凍結温度で急激に低周波側にシフトする (Shinyashiki et al. 2007b)。

Figure 4に40 wt.% gelatin-水系の緩和時間の温度依存性を示す。Figure 3で示した複素誘電率を緩和関数の重ね合わせによるカーブフィットで再現するためには、 α 緩和、 ν 緩和、氷の緩和のほかにもうひとつFigure 4内の水色の緩和を過程する必要があったが、緩和強度が小さいため本稿では無視する。

以下では、我々が過去に報告した様々な高分子-水系で観測された3種類の誘電緩和についてそれぞれの特徴を踏まえて解説する。

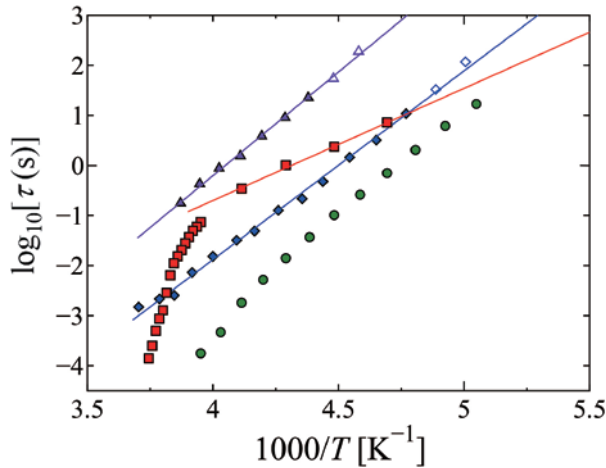


図5：20 wt.% BSA, 40 wt.% ゼラチン, 40 wt.% PVP, および 10 wt.% PNIPAM マイクロゲルの高分子-水系における α 緩和の緩和時間 (τ) の温度 (T) 依存性. 塗りつぶし記号は実数部のステップまたは虚数部のピークが観測された緩和, 白抜き記号は観測されなかったもののスペクトル再現に必要であった緩和を表す. データは Shinyashiki et al. (2009), Sasaki et al. (2014), Fujii et al. (2020), および Vijayakumar et al. (2023) から引用した.

Figure 5: Temperature (T) dependence of the relaxation time (τ) of α processes for 20 wt.% BSA (blue diamonds), 40 wt.% gelatin (red squares), 40 wt.% PVP (green circles), and 10 wt.% PNIPAM microgel (purple triangles). The filled symbols indicate that the relaxations with steps in the real part or the peak in the imaginary part were observed. The open symbols indicate the relaxations for which a step or a peak was not observed, but these were necessary to reproduce the spectrum. The data were taken from Shinyashiki et al. (2009), Sasaki et al. (2014), Fujii et al. (2020), and Vijayakumar et al. (2023).

3.1 水和した溶質による α 緩和

高分子の双極子モーメントから推測される緩和強度は大きくても数十程度である. しかし, Figure 3に示すように, 凍結した高分子-水系で観測される α 緩和の緩和強度は, $10^2 \sim 10^5$ と非常に大きい. そのため, 凍結した高分子-水系の α 緩和が高分子のみ, あるいは高分子と水の分子運動のみに起因するとは考えにくい (Fujii et al. 2020; Vijayakumar et al. 2023). 凍結した高分子-水系では氷相と不凍溶液相が混在している. 特に高分子濃度が低い場合, 凍結した高分子-水系中の空間の大部分は氷相が占めており, その氷相の中に不凍溶液相が分散している. したがって, 小さな不凍溶液相では界面分極が発生し, α 緩和の緩和強度に寄与したと考えた (Fujii et al. 2020).

Figure 5に凍結したBSA, gelatin, PVP, PNIPAMマイクロゲルの高分子-水系で観測された α 緩和のアレニウスプロットを示す. 凍結したBSA (Shinyashiki et al. 2009) とPNIPAMマイクロゲル (Vijayakumar et al. 2023) の高分子-水系で観測された α 緩和の緩和時間は直線的に変化した. 一方, 凍結したgelatin (Sasaki et al. 2014; Sasaki et al. 2017)と

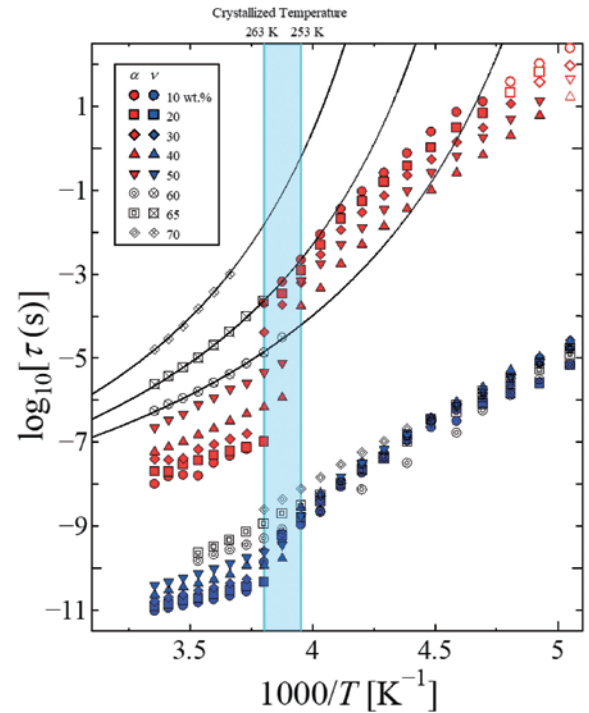


図6：様々なPVP濃度のPVP-水系における緩和時間 (τ) の温度 (T) 依存性. 10 wt.% (丸), 20 wt.% (四角), 30 wt.% (ひし形), 40 wt.% (三角), および 50 wt.% (逆三角) のPVP-水系のデータを示す. 記号の色は, α 緩和 (赤) および ν 緩和 (青) を表す. 10, 20, 30, 40, 50 wt.% のPVP-水系の凍結温度はそれぞれ263, 258, 263, 253, 253 Kであり, 水色の帯で示している. 塗りつぶし記号は, 実数部におけるステップ変化または虚数部におけるピークが観測された緩和を示し, 白抜きの記号は, 明確には観測されなかったものの, 実験的に得られた誘電率スペクトルを再現するために必要であった緩和を示す. データは Fujii et al. (2020) から引用した. また, Sasaki et al. (2016b) から得た凍結していないPVP-水系におけるPVP濃度60 wt.% (α : 丸中に \times 印, ν : 二重丸), 65 wt.% (α : 四角中に \times 印, ν : 二重四角), 70 wt.% (α : ひし形中に \times 印, ν : 二重ひし形)の τ 値も併せて示す. 黒い実線は, 60, 65, 70 wt.%のPVP-水系における α 緩和に対してVF式により決定したフィッティング曲線である.

Figure 6: Temperature (T) dependence of the relaxation time (τ) for PVP-water mixtures with various PVP concentration. The data of 10 wt.% (circles), 20 wt.% (squares), 30 wt.% (diamonds), 40 wt.% (triangles), and 50 wt.% (inverted triangles) PVP-water mixtures. The symbol colors indicate the processes of α (red) and ν (blue). The crystallized temperatures for the 10, 20, 30, 40, and 50 wt.% PVP-water mixtures are 263, 258, 263, 253, and 253 K, respectively, as shown in the light blue band. The filled symbols indicate that the relaxations with steps in the real part or the peak in the imaginary part were observed. The open symbols indicate the processes that were not definitively observed but were necessary for reproducing the experimentally observed dielectric permittivity. The data were taken from Fujii et al. (2020). The τ -values for non-crystallized PVP-water mixtures obtained from Sasaki et al. (2016b) with PVP concentrations of 60 (α : cross in circles, ν : double circles), 65 (α : cross in squares, ν : double squares), and 70 (α : cross in diamonds, ν : double diamonds) wt.% are also plotted. The black curves were determined by the VF equation for the α process in 60, 65, and 70 wt.% PVP-water mixtures.

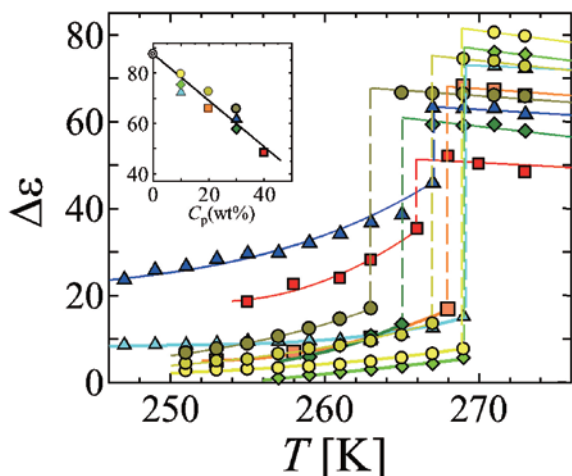


図7: 20 wt.% (橙色四角) および40 wt.% (赤色四角) のPVP, 10 wt.% (水色三角) および30 wt.% (青色三角) のPEI, 10 wt.% (黄緑色ひし形) および30 wt.% (濃緑色ひし形) のPVME, ならびに 10 wt.% (黄色丸), 20 wt.% (金色丸), 30 wt.% (黄緑色丸) のPVAからなる高分子-水混合物における α 緩和の誘電緩和強度 ($\Delta\epsilon$) の温度 (T) 依存性. 縦線は凍結温度を示している. その他の線は, 凍結温度より高温側および低温側のデータに対して, それぞれ最小二乗法により求めたものである. 挿入図は, 0 °C における $\Delta\epsilon$ の高分子濃度 [C_p (wt.%)] 依存性を示す. 二重丸はBuchner et al. (1999) から引用した 0.2 °C における純水のデータを表す. 実線は最小二乗法により求めた直線である. 本図は Shinyashiki et al. (2007b) のFigure 4をAmerican Chemical Societyの許可を得て改変および転載したものである.

Figure 7: Temperature (T) dependences of the dielectric relaxation strength ($\Delta\epsilon$) of ν process for the polymer-water mixtures with 20 (orange squares) and 40 wt.% (red squares) PVP, 10 (aqua triangles) and 30 wt.% (blue triangles) PEI, 10 (bright green diamonds) and 30 wt.% (dark green diamonds) PVME, and 10 (yellow circles), 20 (gold circles), and 30 wt.% (yellow green circles) PVA. The vertical lines were drawn at crystallized temperatures. The other lines were drawn by the least-squares method for the plots above and those below crystallized temperatures, separately. The inset shows the plots of $\Delta\epsilon$ against polymer concentration [C_p (wt.%)] at 0 °C. The double circle represents pure water at 0.2 °C taken from (Buchner et al. 1999). The straight line was drawn by the least-squares method. Adapted with permission from Figure 4 of Shinyashiki et al. (2007b). Copyright (2007) American Chemical Society.

PVP (Fujii et al. 2020)の高分子-水系で観測された α 緩和の緩和時間は, 250 K付近を境に温度依存性が変化し, 低温側の温度依存性が小さい.

3.2 不凍水の ν 緩和

Figure 6)に様々な濃度のPVP-水系で観測された α 緩和と ν 緩和のアレニウスプロットを示す. 凍結した高分子-水系で観測される α 緩和と ν 緩和の緩和時間は, 凍結しない高分子濃度の高い水溶液で観測されたものと一致する (Fujii et al. 2020). これは凍結した高分子-水系では, 凍結濃縮により不凍溶液相の高分子濃度が増加し, 凍結しない高分子濃度が高い高分子-水系と同程度の高分子濃度になった

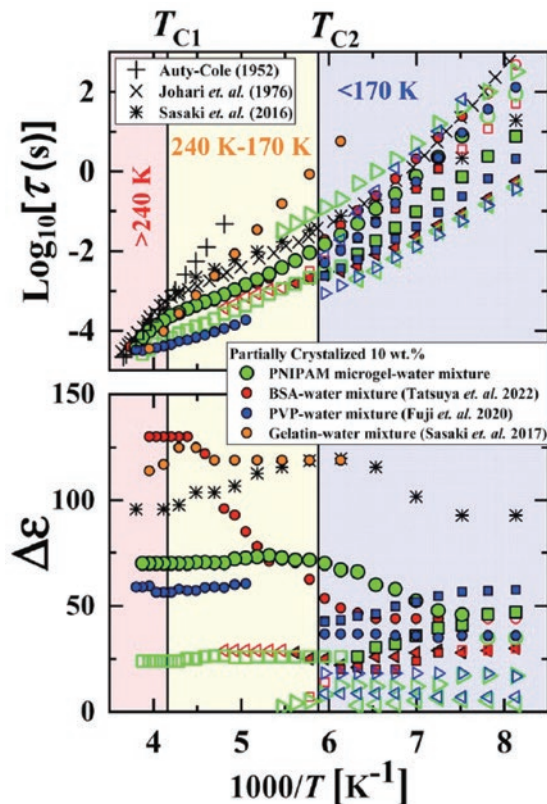


図8: 部分的に凍結した10 wt.% PNPAM (緑), PVP (青), BSA (赤), およびゼラチン (橙) の高分子-水系における氷の緩和の緩和時間 (τ) および緩和強度 ($\Delta\epsilon$) の温度 (T) 依存性. 黒色の記号は Johari 氷 (+印), Sasaki 氷 (Ih) (星印), および Auty 氷 (×印) を表す. 塗りつぶし記号は, 実数部におけるステップ変化および虚数部におけるピークが観測された緩和を示し, 白抜き記号は, ステップまたはピークは観測されなかったものの, スペクトルを再現するために必要であった緩和を示す. 本図は Vijayakumar et al. (2023) のFigure 5より, CC BY-NC 3.0ライセンスの下で転載したものである.

Figure 8: Temperature (T) dependences of the relaxation time (τ) and relaxation strength ($\Delta\epsilon$) of the ice process in partially crystallized 10 wt.% PNPAM (green), PVP (blue), BSA (red) and gelatin (orange) water mixtures. The black symbols represent Johari ice (pluses), Sasaki ice (Ih) (stars), and Auty ice (crosses). The filled symbols indicate that the relaxations with steps in the real part and a peak in the imaginary part were observed. The open symbols indicate the relaxations for which the step or the peak was not observed, but these were necessary to reproduce the spectrum. Reprinted from Figure 5 of Vijayakumar et al. (2023) licensed under CC BY-NC 3.0.

ためであると考えた.

Figure 4)に示すように, ν 緩和の緩和時間は, α 緩和の緩和時間が100 ~ 1000 sとなるガラス転移温度 (T_{ga}) 以上の温度域では, 温度の低下とともに温度依存性が増加する Vogel-Fulcher-Tammann則 (Fulcher 1926; Tammann and Hesse 1926; Vogel 1921) に従うが, T_{ga} 以下の温度域ではArrhenius則に従う (Sasaki et al. 2014; Sasaki et al. 2017). この変化は, 溶質濃度が高く凍結しない様々な水溶液でも観測されており, T_{ga} 以下の温度域における ν 緩和の緩和時間のアレニ

ウスプロットから導出された活性化エネルギー (E_a) は約 50 kJ/mol である (Capaccioli et al. 2007).

Figure 7に様々な高分子-水系で観測された ν 緩和の緩和強度の温度依存性を示す。凍結温度で高分子-水系中の一部の水が結晶化すると、 ν 緩和の緩和強度が急激に減少する。この凍結温度における ν 緩和の緩和強度の変化量は、より多くの水が結晶化するため、高分子濃度が低いほど大きい (Shinyashiki et al. 1994; Shinyashiki et al. 2007b)。また、同じ濃度であっても凍結温度以下の凍結した高分子-水系で観測される ν 緩和の緩和強度は高分子の化学構造によって異なる (Shinyashiki et al. 2007b)。凍結温度以下では温度の低下とともに水の結晶化が徐々に進行し、不凍水量が徐々に減少する。そのため、 ν 緩和の緩和強度も徐々に低下する。水の結晶化が進行しなくなる温度以下では、不凍水量が温度に依存せず ν 緩和の緩和強度は一定となる。

3.3 氷の緩和

Figure 8にgelatin, PVP, BSA, PNIPAMマイクロゲルの10 wt.%高分子-水系で観測された氷のアレニウスプロットを示す (Vijayakumar et al. 2023)。凍結した10 wt.%以上のgelatin-水系で観測された氷の緩和時間の温度依存性はAuty型を示した (Sasaki et al. 2014; Sasaki et al. 2017)。一方、凍結した1-5 wt.%の低濃度のgelatin-水系の氷の緩和時間はJohari型を示した (Yasuda et al. 2017)。BSA (Tsukahara et al. 2022), PNIPAMマイクロゲル (Vijayakumar et al. 2023)の高分子-水系で観測された氷の緩和時間の温度依存性はJohari型を示した。また、 $T > T_{c2}$ (170 K)において、凍結したPVP-水系の氷の緩和時間は他の高分子-水系で観測された氷の緩和時間よりも約1桁小さかった。

VijayakumarらはKhamzinらのtrap-controlled proton transport model (Khamzin et al. 2021)を用い、凍結した様々な10 wt.%高分子-水系で観測された氷の緩和時間 (Figure 8)の温度依存性について以下のように解釈した (Vijayakumar et al. 2023)。凍結したBSAおよびPNIPAMマイクロゲルの高分子-水系の氷の緩和時間は、高温領域 ($T > T_{c1}$)では配向欠陥のみによって決定されるため大きな温度依存性を示したと考えた。一方、中間温度領域 ($T_{c1} > T > T_{c2}$)では、配向欠陥よりもイオン欠陥が支配的となり、氷の緩和時間の温度依存性が小さくなると考えた。BSAやPNIPAMマイクロゲルの高分子-水系での氷の形成は、Johariら (Johari and Whalley 1981)やSasakiらが報告したIce Iha, Ihb (Sasaki et al. 2016a)の挙動に近い。BSAやPNIPAMマイクロゲルは水の中で高分子鎖が凝集しているため、水との接触が少なく、氷の結晶化速度に影響を与

えないと考えた。PVP-水系の氷の緩和時間は、 T_{c1} 以上でも $T_{c1} > T > T_{c2}$ と同様な小さな傾きを示した。これは、 T_{c1} 以上でもイオン欠陥による氷の緩和時間が配向欠陥によるものよりも小さく、イオン欠陥の特徴が表れたためと考えた。また、PVP-水系では氷の結晶化速度がはやく、イオン欠陥の原因となる不純物濃度を高めるため、氷の緩和時間が短いと考えた。 T_{c2} 以下では、BSA, PNIPAMマイクロゲル、およびPVPの高分子-水系における氷の緩和時間が1桁から4桁にわたって分布している。これは凍結した高分子-水系に含まれる氷の状態の多様性に起因し、配向欠陥の活性化エネルギーが広く分布しているためであると考えた。gelatin濃度10 wt.%以上のgelatin-水系の氷の緩和は、配向欠陥の影響が強いため、緩和時間の温度依存性が直線的で大きな傾きを示すと考えた。gelatin-水系での氷の形成は、Autyらの氷 (Auty and Cole 1952)やSasakiらが報告したIce Ih_c (Sasaki et al. 2016a)の挙動に近いことから、gelatinによるゲルネットワークの存在が氷の結晶化速度を低下させ、不純物やイオン欠陥の少ない氷を生成したと考えた。

4. おわりに

本稿では氷の誘電緩和を中心として我々が30年以上取り組んできた純水や部分的に凍結した様々な高分子-水系を用いた研究について解説した。純水から形成された氷およびBSA, gelatin, PVP, PNIPAMマイクロゲルの高分子-水系で得られた結果をまとめると、氷の誘電緩和は結晶成長の過程を大きく反映した緩和時間の温度依存性を示すことが明らかになった。一方、形成された氷結晶構造と観測された氷の緩和の関係は明らかになっていない。そのため、今後はX線回折や熱分析による相補的な評価を行う事により、氷結晶構造と緩和時間の関係や凍結濃縮による濃厚溶液相と氷の分布の関係など、部分的に凍結した水系の多彩な分子運動に関する詳細な理解が期待される。

謝辞

本稿執筆の機会を与えてくださった内田努先生 (北海道大学)にこの場をお借りして心より御礼申し上げます。また、本研究の一部は科研費 (22540420, 16K05522, 22K03559)によって行われました。

参考文献

- Auty, R. P. and Cole, R. H. (1952) Dielectric properties of ice and solid D₂O. *J. Chem. Phys.* **20**: 1309–1314.
- Bilgram, J. H. and Granicher, H. (1974) Defect equilibria and conduction mechanisms in ice. *Phys. Cond. Matter* **18**: 275–291.
- Bjerrum, N. (1952) Structure and properties of ice. *Science* **115**: 385–390.
- Buchner, R., Barthel, J., and Stauber, J. (1999) The dielectric relaxation of water between 0 °C and 35 °C. *J. Chem. Phys. Lett.* **306**: 57–63.
- Capaccioli, S., Ngai, K. L., and Shinyashiki, N. (2007) The Johari-Goldstein β -relaxation of water. *J. Phys. Chem. B* **111**(28): 8197–8209.
- Cervený, S., Alegria, A., and Colmenero, J. (2008) Universal features of water dynamics in solutions of hydrophilic polymers, biopolymers, and small glass-forming materials. *Phys. Rev. E* **77**, 031803.
- Fujii, M., Sasaki, K., Matsui, Y., Inoue, S., Kita, R., Shinyashiki, N., and Yagihara, S. (2020) Dynamics of uncrystallized water, ice, and hydrated polymer in partially crystallized poly(vinylpyrrolidone)-water mixtures. *J. Phys. Chem. B* **124**: 1521–1530.
- Fulcher, G. S. (1926) Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Chem. Soc.* **8**: 339–355.
- Gough, S. R. and Davidson, D. W. (1970) Dielectric behavior of cubic and hexagonal ices at low temperature. *J. Chem. Phys.* **52**: 5442–5449.
- Grzybowska, K., Grzybowski, A., Pawlus, S., Hensel-Bielowka, S., and Paluch, M. (2005) Dielectric relaxation processes in water mixtures of tripropylene glycol. *J. Chem. Phys.* **123**, 204506.
- Hussan, K. P. S., Inoue, S., Arai, Y., Sasaki, K., Kita, R., Ito, T., Yagihara, S., and Shinyashiki, N. (2025) The unique dynamics of water and polymer in polyethylene imine–water mixtures across the glass transition. *Polymer* **328**, 128447.
- Jin, Y., Cui, Y., and Yuwen, T. (2025) NMR methods for investigating functionally relevant biomolecular dynamics. *Magn. Reson. Lett.* **5**(4), 200195, <https://doi.org/10.1016/j.mrl.2025.200195>.
- Johari, G. P. and Jones, S. J. (1978) The orientation polarization in hexagonal ice parallel and perpendicular to the c-axis. *J. Glaciol.* **21**: 259–276.
- Johari, G. P. and Whalley, E. (1981) The dielectric properties of ice Ih in the range 272–133 K. *J. Chem. Phys.* **75**: 1333–1340.
- Kawada, S. (1978) Dielectric Anisotropy in Ice Ih. *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**: 1881–1886.
- Khamzin, A. A. and Nigmatullin, R. R. (2017) Multiple-trapping model of dielectric relaxation of the ice I_h. *J. Chem. Phys.* **147**, 204502.
- Khamzin, A. A. and Nasybullin, A. I. (2018) Trap-controlled proton hopping: interpretation of low-temperature dielectric relaxation of ice I_h. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**: 23142–23150.
- Khamzin, A. A., Nasybullin, A. I. and Nikitin, A. S. (2021) Theoretical description of dielectric relaxation of ice with low concentration impurities. *Chem. Phys.* **541**, 111040.
- Knysh, A., Sokolov, P., and Nabiev, I. (2023) Dynamic light scattering analysis in biomedical research and applications of nanoparticles and polymers. *J. Biomed. Photonics Eng.* **9**(2), 20203.
- Kremer, F. and Schönhals, A. (2003) “Broadband Dielectric Spectroscopy”. *Springer*.
- Kulik, V. M. and Boiko, A. V. (2018) Physical principles of methods for measuring viscoelastic properties. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **59**: 874–885.
- Langel, W. (2023) Introduction to neutron scattering. *ChemTexts* **9**(12).
- Murthy, S. S. N. (2002) Slow relaxation in ice and ice clathrates and its connection to the low-temperature phase transition induced by dopants. *Phase Transitions* **75**: 487–506.
- Popov, I., Lunev, I., Khamzin, A., Greenbaum, A., Gusev, Y., and Feldman, Y. (2017) The low-temperature dynamic crossover in the dielectric relaxation of ice I_h. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**: 28610–28620.
- Popov, I., Puzenko, A., Khamzin, A., and Feldman, Y. (2015) The dynamic crossover in dielectric relaxation behavior of ice Ih. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**: 1489–1497.
- Sasaki, K., Kita, R., Shinyashiki, N., and Yagihara, S. (2014) Glass transition of partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **140**, 124506.
- Sasaki, K., Kita, R., Shinyashiki, N., and Yagihara, S. (2016a) Dielectric relaxation time of ice-Ih with different preparation. *J. Phys. Chem. B* **120**(16): 3950–3953.
- Sasaki, K., Matsui, Y., Miyara, M., Kita, R., Shinyashiki, N., Yagihara, S. (2016b) Glass transition and dynamics of the

- polymer and water in the poly(vinylpyrrolidone)-water mixtures studied by dielectric relaxation spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **120**(27): 6882-6889.
- Sasaki, K., Panagopoulou, A., Kita, R., Shinyashiki, N., Yagihara, S., Kyritsis, A. and Pissis, P. (2017) Dynamics of uncrystallized water, ice, and hydrated protein in partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **121**: 265-272.
- Shinyashiki, N., Matsumura, Y., Miura, N., Yagihara, S., and Mashimo, S. (1994) Dielectric study of water structure in polymer solution. *J. Phys. Chem.* **98**: 13612-13615.
- Shinyashiki, N., Sudo, S., Yagihara, S., Spanoudaki, A., Kyritsis, A., and Pissis, P. (2007a) Relaxation processes of water in the liquid to glassy states of water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205113.
- Shinyashiki, N., Shimomura, M., Ushiyama, T., Miyagawa, T., and Yagihara, S. (2007b) Dynamics of water in partially crystallized polymer/water mixtures studied by dielectric spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **111**(34), 10079-10087.
- Shinyashiki, N., Yamamoto, W., Yokoyama, A., Yoshinari, T., Yagihara, S., Kita, R., Ngai, K. L., and Capaccioli, S. (2009) Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin). *J. Phys. Chem. B* **113**(43): 14448-14456.
- Takatsuka, M., Arai, Y., Sasaki, K., Kita, R., Yagihara, S., Shinyashiki, N. (2024) Dielectric relaxations of polymer and primary and slow water in water mixtures of poly(vinyl methyl ether) as a polymer with low glass transition temperature. *Macromolecules* **57**(17): 8338-8350.
- Tammann, G. and Hesse, W. Z. (1926) Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Anorg. Allgem. Chem.* **156**: 245-257.
- Tsukahara, T., Sasaki, K., Kita, R. and Shinyashiki, N. (2022) Dielectric relaxations of ice and uncrystallized water in partially crystallized bovine serum albumin-water mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**: 5803-5812.
- Vijayakumar, B., Takatsuka, M., Sasaki, K., Kita, R., Shinyashiki, N., Yagihara, S. and Rathnasabapathy, S. (2023) Dielectric relaxation of ice in a partially crystallized poly(N-isopropylacrylamide) microgel suspension compared to other partially crystallized polymer-water mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**: 22223-22231.
- Vogel, H. (1921) Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Phys. Z.* **22**: 645-646.
- Woodward, W. H. H. (2021) "Broadband dielectric spectroscopy: A modern analytical technique". *ACS Publications* **1375**(1): 3-59.
- Wörz, O. and Cole, R. H. (1969) Dielectric Properties of Ice I. *J. Chem. Phys.* **51**: 1546-1551.
- Yamamoto, W., Sasaki, K., Kita, R., Yagihara, S., Shinyashiki, N. (2015) Dielectric study on temperature-concentration superposition of liquid to glass in fructose-water mixtures. *J. Mol. Liq.* **206**: 39-46.
- Yasuda, T., Sasaki, K., Kita, R., Shinyashiki, N. and Yagihara, S. (2017) Dielectric relaxation of ice in gelatin-water mixtures. *J. Phys. Chem. B* **121**(13): 2896-2901.

凍結促進反応と氷中の特異的な反応

竹中 規訓¹, 山村 綺音¹, 日下 安里紗¹, 藤井 佑介¹

2025年9月11日受付, 2025年10月8日受理

氷や雪の中では、一般に温度低下と分子の動きが制限されることとで化学反応は遅くなると考えられてきた。しかし実際には、凍結によって反応が促進される例が数多く報告されている。本論文では、その要因と実例を整理し、凍結下での化学反応の特性を明らかにした。さらに、反応促進の主要因をまとめ、反応の分類を行った。これは、氷結晶成長に伴う溶質の濃縮、濃縮によるpH変化、氷と溶液間の電位差、氷表面での触媒作用、反応経路の変化が含まれる。また、雪氷中では光の多重散乱により光化学反応が効率よく起こり、雪氷中の硝酸の光分解が大気中の窒素酸化物供給源となることも示された。以上より、氷・雪は単なる反応抑制の場ではなく、環境化学において重要な反応場として機能することが示唆された。

Freezing-accelerated reactions and specific reactions in ice

Norimichi Takenaka¹, Ayane Yamamura¹, Arisa Hinoshita¹, Yusuke Fujii¹

In ice and snow, chemical reactions are generally thought to slow down due to temperature drop and restriction of molecular movement. However, there are many reports that reactions are accelerated by freezing. In this paper, we summarized the factors and examples and clarified the characteristics of chemical reactions under freezing. In addition, we summarized the main factors of reaction acceleration and classified the reactions. These include freeze concentration due to ice crystal growth, pH changes due to freeze concentration, freezing potential generated between ice and solution, catalysis on ice surface, and change of reaction path. It was also shown that photochemical reactions occur efficiently in snow and ice due to multiple scattering of light, and photolysis of nitric acid in snow and ice is a source of nitrogen oxides in the atmosphere. From these results, it was suggested that ice and snow are not merely fields for reaction inhibition but also function as important reaction fields in environmental chemistry.

キーワード：凍結濃縮反応, 凍結電位, マイクロポケット, 光化学反応, 反応促進機構

Freeze Concentration Reaction, Freezing Potential, Micro-pocket, Photochemical Reaction, Reaction Mechanism

1. はじめに

化学反応は、分子の衝突によって起こると考えられている。反応するには、その結合に対して衝突し結合を弱め、

新たな結合をつくらなければならないため、温度を高くして分子の動きを速くして衝突回数を増やすと反応は起こりやすくなる。しかし、衝突すれば必ず反応するわけではなく、角度、タイミングがちょうどいい状態の方が反応は起

連絡先
竹中 規訓
大阪公立大学大学院現代システム科学研究科
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1
Tel: 072-254-9322
Email: takenaka-nor@omu.ac.jp

1) 大阪公立大学大学院現代システム科学研究科
Graduate School of Sustainable System Sciences,
Osaka Metropolitan University

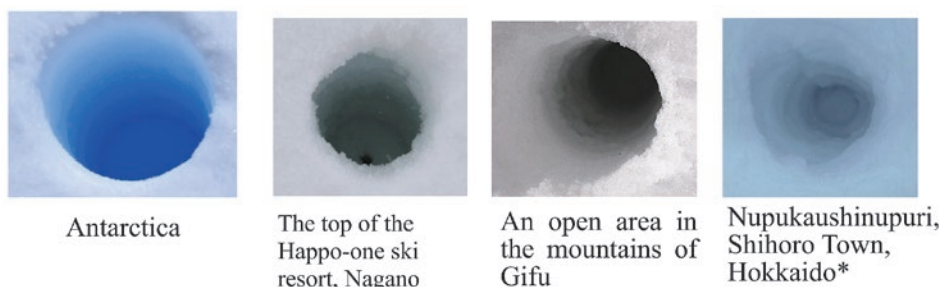


図1：南極と日本の雪国で掘られた穴の写真
最初の3枚の写真の穴は、同じ機材を使って掘られたもの。
*写真提供：第56次南極地域観測隊 高橋学察氏より。
Figure 1: The photos of holes drilled in Antarctica and at snow areas in Japan
The holes in the first three photos were drilled using the same equipment.

*Photo provided by Mr. Manami Takahashi, 56th Japanese Antarctic Research Expedition

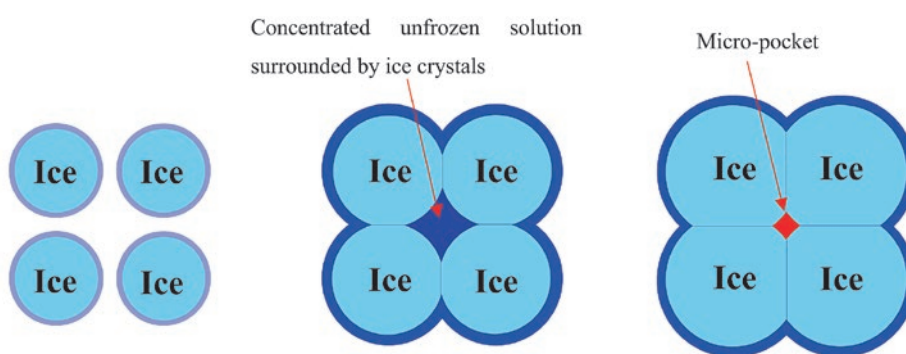


図2：凍結濃縮による加速機構の模式図
Figure 2 Schematic diagram of the acceleration mechanism by the freeze-concentration

こりやすくなる。 $aA + bB \rightarrow \text{products}$ (分子Aと分子Bがそれぞれ係数 a と係数 b で反応) という一般的な反応式に対して反応速度 R は、 $R = k[A]^a[B]^b$ (k : 反応速度係数または反応速度定数) と表すことができ、 A や B の個数が増えれば衝突回数も増え、反応速度は速くなる。 k は、 $k = A \exp\{-E_a/(RT)\}$ (ここで A : 頻度因子、 E_a : 反応の活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 絶対温度) と表され、温度を高くすると k が大きくなり(反応速度係数とよばれることもある理由)反応が速くなる。頻度因子 A は、反応時の角度やタイミングとも関係があり、わずかであるが温度依存する (Pilling and Seakins, 1997)。

氷は低温であること、固体中であることから化学反応に関してはほとんど研究対象となっていなかった。実際、温度が低くなると化学反応は遅くなり、固体中であれば分子の動きが制限されるため、衝突しようにも身動きができないため、化学反応は起こりにくいことは、化学の初学者でもすぐに理解でき、日常の経験からも当然だと感じる。しかし、1960年代に食品化学の研究分野で、凍結すると速くなる反応が数多く報告された (Table 1)。Table 1には下記3.1節で説明する凍結促進反応をグループ分けしたグループ番

号も記載している。

溶液を凍結すると溶解していた溶質は氷から排除され、未凍結溶液に濃縮されることで反応が速くなることがある (凍結濃縮反応理論) (Takenaka and Bandow, 2007)。完全に凍っていないジュースが非常に甘くなっていることと同じである。

また、氷の中では一度入射した光は多重反射し、何度も同じ場所を通ることがあり、水溶液よりも光化学反応は効率よく進むと考えられる。水分子は、わずかではあるが可視光の長波長側の光を吸収するため、光の通過距離が短ければ透明に見えるが、通過距離が長くなると少し青く見えるようになる。これが海の青さの原因の一つと考えられている。実際、南極の雪に穴を掘ると、氷の純度の高さのために中に入った太陽光は減衰せずに多重反射し青く見える (Fig. 1)。そのため、光分解が効率よく起こり、水中ではほとんど観測されない硝酸の光分解が報告されている (Dominé and Shepson, 2002, 竹中ら, 2025)。ただし、不純物を含んでいる雪氷中ではその効率は非常に低くなり、日本の雪に穴を掘ると青く見えることはなく、どちらかといえば黒く見えることがある。

表1：凍結により加速または氷の中でのみ起こるいくつかの反応
Table 1: Some reactions accelerated by freezing or occurred in only ice

Reactions	Reaction rates (Temperature)1		Group ²	Ref.
	Solution	Frozen		
Hydrolysis of Sucrose	x (-8.5 oC)	1.3x (-11 oC)	I	Lund, 1969
Oxidation of Ascorbic Acid	x (1 oC)	1-3x (-11 oC)	I	Grant, 1965
HNO ₂ + O ₂	x (25 oC)	195000x (-21 oC)	I	Takenaka, 1992
HNO ₂ + H ₂ O ₂	x (25 oC)	195x (-21 oC)	I	Takenaka, 1993
HSO ₃ ⁻ + O ₂	x (4 oC)	20x (-21 oC)	I	Takenaka, 1993
Fe(II) + H ₂ O ₂	x (15 oC)	32x (-21 oC)	I	Takenaka, 1993
S ²⁻ + H ₂ O ₂	x (25 oC)	5x (-15 oC)	I	Takenaka, 2003
NH ₄ NO ₂ → N ₂ + 2H ₂ O		Not measured	I	Takenaka, 2011
HCHO + Fe(III) + H ₂ O ₂ + <i>hν</i> → HCOOH	x (4 oC)	5x (-20 oC)	I	Arakaki, 2004
Dissolution of Fe ₂ O ₃ into water		Increase solubility	I	Jeong, 2015
Dissolution of MnO ₂ into water		Increase solubility	I	Kim, 2012
NH(CH ₃) ₂ + HNO ₂ → N-nitrosodimethylamine		Not measured	I	Kitada, 2017
H ₂ NCH ₂ COOH + HNO ₂ → → CN ⁻		CN ⁻ is formed	I	Kitada, 2020
Reduction of K ₃ [Fe(CN) ₆] by CN ⁻	x (-20 oC)	40000x (-20 oC)	II	Hatley, 1986
gallic acid + O ₂ (pH4.5, with NaCl)	stable	Very fast	II	Takenaka, 2006
Freezing an aqueous solution of salts (i.e. Na ₂ SO ₄) → H ₂ O ₂	No reaction	H ₂ O ₂ is formed	III	Song, 2024
Diphenyl Ethylene + O ₃ → benzophenone			IV	Ray, 2013
Chlorophenol + <i>hν</i>	Formation of catechol	Formation of dimer	V	Klánová, 2003
S ₂ O ₃ ²⁻ + H ₂ O ₂	x (25 oC)	20x (-15 oC)	VI	Sato, 2003
2HNO ₂ + 2I ⁻ + H ⁺ → 2NO + I ₂ + 2H ₂ O (< pH6)	Very slow	Very fast (-23 oC)	VI	O'Driscoll, 2008
BrO ₃ ⁻ + 2Br ⁻ + 3Cl ⁻ + 6H ⁺ → 3BrCl + 3H ₂ O	Formation of BrCl ₂ ⁻	Formation of Br ₂ Cl ⁻	VI	O'Concubhair, 2012
I ⁻ + Br ⁻ + NO ₂ ⁻ + H ⁺	Formation of BrI ₂ ⁻	Formation of Br ₂ I ⁻	VI	O'sullivan, 2010
Cr(III) + oxyhalide species → Cr(VI)			VI	Min, 2020

1: "x" in the table denotes the reaction rate in solution.

2: Group number will be explained in the below section

氷や雪は身近であるため、一般には化学反応が促進されることはほとんど知られていない。しかし、最近の研究では、多くの反応促進の報告がある。凍結促進反応を研究し、その促進メカニズムを解明し、最初に頭に浮かんだ疑問が、凍らせると反応が進むのは当たり前なのに、なぜ、一般的には反応しないと信じられているのかということであった。なぜ、一般的な認識と実際の研究成果でこのような認識のずれがあるのか。光が多重散乱することで化学反応が効率よく起こることもなぜ知られていないのか。それらを理解するのに、さらに数年の時間が必要であった。結論から言えば、多くの場合に反応促進されない、低温での分解は遅い、光はすぐに減衰するためにそれほど進まない、ということになる。その理由とともに雪氷中で進むいくつかの反応を紹介する。

2. 理論

2.1 凍結濃縮反応

分子Aと分子Bの化学反応速度Rは(1)式のように表され

る。ここでa, bは、それぞれ、分子A、分子Bの反応次数である。kは反応速度定数で、これが一般には低温ほど値が小さくなり、反応速度は遅くなる。

$$R = k[A]^a[B]^b \quad (1)$$

しかし、何らかの条件により、反応進行中に温度低下に伴うkの低下をカバーするだけのAやBの濃度上昇が起これば反応速度自体は速くなることは可能である。この何らかの条件とは、乾燥や凍結といった自然現象であり、自然界では日常的に起こっている現象である。水溶液が水の凝固点に達し氷が生成すると、その温度は氷にとっては安定な状態に移行する状態であり、水分子と他分子の結合との競合で、一般には水同士のネットワークを形成する方が安定であり、水に溶けた溶質は氷結晶から排除される。これを凍結濃縮という (Fig. 2)。排除された溶質を含む未凍結溶液は、さらに氷が成長することで氷結晶により3次元的に閉じ込められることでより濃縮され、その結果、温度低下によるkの減少にも関わらず反応は速くなる (Takenaka, et al., 2007)。この非常に濃縮された未凍結溶液をマイクロポケットとよぶこともある。つまり、水溶液を凍結すると化学反

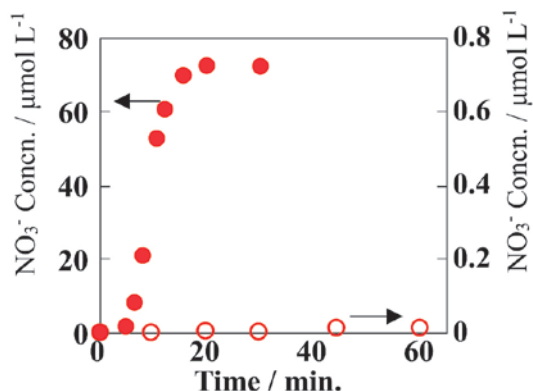


図3: 亜硝酸と溶存酸素の反応による硝酸塩の生成
 $[\text{NaNO}_2]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{DO}]_{0,\text{solution}} = 240 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{DO}]_{0,\text{freezing}} = 440 \mu\text{mol L}^{-1}$, pH 4.0.

●: 凍結 (-21 °C): 左縦軸, ○: Solution (25 °C), 右縦軸

Figure 3: Nitrate formation from the reaction of nitrous acid with dissolved oxygen

$[\text{NaNO}_2]_0 = 100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{DO}]_{0,\text{solution}} = 240 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{DO}]_{0,\text{freezing}} = 440 \mu\text{mol L}^{-1}$, pH 4.0.

●: Freezing (-21 °C): left axis, ○: Solution (25 °C), right axis

応は速くなるという一般常識とは異なる結論が得られる。なぜ、凍結状態では一般に反応は遅くなるのであろうか。その説明の前に、その他の現象を先に説明する。

氷結晶中に溶質は取り込まれにくい、全く取り込まれないわけではない。わずかに氷結晶中に取り込まれると言われている。例えば、 NH_4^+ や F^- はそれぞれ H_3O^+ や OH^- とイオン半径が近く、同じ電荷を持っているため、比較的氷結晶に取り込まれやすく分配係数($C_{\text{ice}}/C_{\text{solution}}$)が0.1以上と考えられている (Gross, et al., 1978)。これら以外ではハロゲン化物イオンが入りやすいと言われているが、それでも分配係数は 10^{-3} 程度と言われている (Gross, et al., 1978)。このようにわずかに取り込まれるのであるが、その分配係数は物質、イオンによって異なり、例えばNaClの場合は Cl^- の方が Na^+ よりも氷結晶に入りやすいため、氷がマイナスとなる凍結電位と呼ばれる電位が発生する。 Na_2SO_4 の場合は Na^+ の方が SO_4^{2-} よりも氷に入りやすいので、氷がプラスの凍結電位が発生する。この値は-90 Vから+214 Vの値が報告されており (Cobb and Gross, 1969)、これだけの電位があれば、あらゆる化学反応を進めることが可能であると考えられる。

3. 凍結促進反応と雪氷が関与した反応

3.1 凍結による化学反応の促進

凍結により促進される反応は多く知られているが、その多くは凍結濃縮によるものである。これらは基本的には溶

液反応が高濃度で進行すると考えることができる。しかし、それ以外の反応も知られている。ここでは、凍結反応をいくつかのグループに分けて説明する。

3.1.1 グループ1: 凍結濃縮反応

これは2.1で説明した凍結濃縮の効果が主として促進される反応である。溶液に含まれる物質の濃度を足し合わせた濃度を C_T 、冷却した低温下のマイクロポケット中の物質の濃度を足し合わせた濃度を C_{fp} とすると、 $aA + bB \rightarrow \text{products}$ の凍結/解凍による反応速度(測定される反応速度)は、

$$R_m = k \left(\frac{C_{\text{fp}}}{C_T} \cdot [A] \right)^a \cdot \left(\frac{C_{\text{fp}}}{C_T} \cdot [B] \right)^b \frac{C_T}{C_{\text{fp}}} \quad (2)$$

と表すことができる (Takenaka and Bandow, 2007)。 C_{fp}/C_T は凍結することによるマイクロポケット内の濃縮率になり、 C_T/C_{fp} は解凍による希釈率になる。つまり、マイクロポケットの中では $R_m = k \left(\frac{C_{\text{fp}}}{C_T} \cdot [A] \right)^a \cdot \left(\frac{C_{\text{fp}}}{C_T} \cdot [B] \right)^b$ の速度で反応が進行し、解凍により薄められた濃度で生成物が検出されることになる。

一次反応の凍結反応は解凍後には、 $R_m = k \left(\frac{C_{\text{fp}}}{C_T} \cdot [A] \right) \frac{C_T}{C_{\text{fp}}} = k[A]$ となり、マイクロポケット内で速く進むものの、解凍による希釈によって、結果的に凍結による反応促進効果は得られず、低温による k の低下の影響を受け、反応速度は溶液中よりも遅くなるのが分かる。酸化分解反応のように反応種の1つが高濃度の場合、擬一次反応($k[B] \approx \text{一定} = k'$)となり、凍結しても反応の促進効果は得られないことが理解できる。結局、1次反応や0次反応は凍結による反応促進効果は得られない。

二次反応では、 $R_m = k \left(\frac{C_{\text{fp}}}{C_T} \cdot [A] \right)^2 \frac{C_T}{C_{\text{fp}}} = k[A]^2 \frac{C_{\text{fp}}}{C_T}$ となり、濃縮項が残るため、この分反応速度は速くなる。三次反応はさらに加速される (Takenaka and Bandow, 2007)。

Fig. 3に亜硝酸の溶存酸素による酸化により生成する硝酸濃度の時間変化を示す (Takenaka, et al., 1992)。溶液では変化は観測されず、反応速度定数から見積もった濃度変化である。凍結では10分で70%以上が硝酸に酸化されたのに対し、25°Cの溶液では、60分でもほとんど硝酸は生成しないことが分かる。この反応の促進機構を詳細に調べた結果、凍結による反応の促進は、Fig. 2に示すマイクロポケットに溶質が濃縮されたためであると結論づけた (Takenaka, et al., 1996)。

また、式(2)からもう一つの結論が得られる。濃縮効果は C_{fp} と C_T の比が大きければ大きくなるが、この C_{fp} は、凍結温度(冷媒温度)により決まり、どこまでも大きくなることはない。もともと高濃度の場合は、わずかに濃縮するだけでその冷媒温度での凝固点に達するため、 C_{fp} と C_T の比は大きな値を取ることができず、結果的に温度低下によ

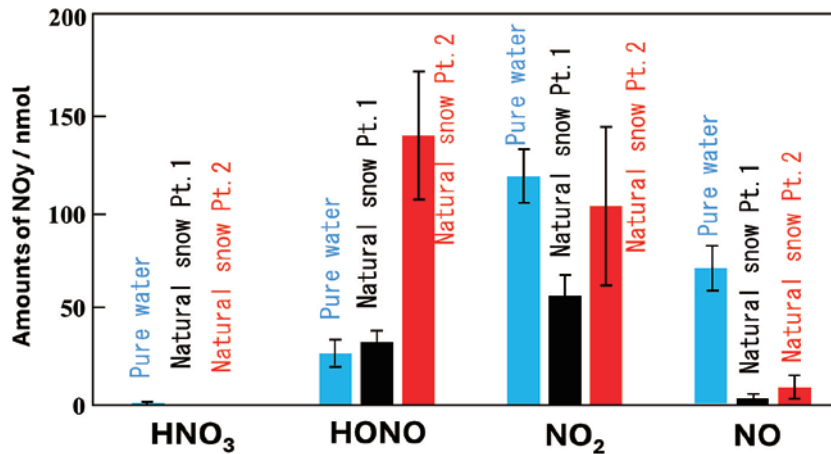


図4：紫外線照射によって放出された窒素酸化物の物質量 (nmol)

Pt1: 岐阜県郡上市高鷲町鷲見付近 (35°58'53.9"N 136°55'17.8"E) 2024年2月17日採取

Pt2: 岐阜県郡上市白鳥町石徹白峠山1-1付近 (35.966961N 136.810677E) 2025年1月6日採取

Figure 4: Amount of nitrogen oxides released by UV irradiation (nmol)

Pt1: Near Washimi, Takasu-cho, Gujo City, Gifu Prefecture (35°58'53.9"N 136°55'17.8"E) collected on February 17, 2024

Pt2: Near 1-1 Itoshiro Tokeyama 1-1, Shiratori-cho, Gujo City, Gifu Prefecture (35.966961N 136.810677E) collected on January 6, 2025

る k の低下を相殺することがほとんどできなくなる。つまり、ジュースや工業生産に用いるような高濃度試料の場合、凍結による反応促進効果は得られないことが予想される。

0次反応や1次反応、高濃度の試料の場合には凍結による反応促進効果は得られず、これが一般的に凍結すると反応速度が抑えられると信じられている一番の理由である。

3.1.2 グループII：凍結濃縮に基づくpH変化による反応促進

凍結電位は非常に大きな値が得られるが(Cobb and Gross, 1969)、発生した電位は水が成長するにつれ大きくなる。しかし、氷の中はプロトンの移動が容易であり、氷から溶液、または溶液から氷へプロトンが移動することで、この発生した電位を緩和する。NaClの場合は水がマイナスであり、溶液から氷へプロトンが移動するために、未凍結溶液の水素イオン濃度が低下する。つまり、アルカリ側へpHが変化する。NaNO₂の場合は水がプラスとなり、マイクロポケットの未凍結溶液がより酸性になる。Fig. 3の結果は基本的には凍結濃縮によって反応が進む例であるが、HNO₂の溶存酸素による酸化反応はHNO₂が反応種であり(NO₂⁻では反応しない)、実はマイクロポケット内の未凍結溶液のpHが下がることも反応促進に寄与している。

実際、5 mMのNaCl水溶液が入った底が銅板でできた容器を-9℃の冷媒に浸した銅ブロックの上に置き下から凍らせた実験では、氷が生成する前はpHが5.6、約90%の溶液が凍ったときに、上部未凍結溶液のpHは6.0を越え、98%凍った時でpH7を越えた。濃縮がさらに進むと、よりアル

カリ性になることが予想される(Takenaka, et al., 2006)。

ガーリック酸は酸性及び中性では安定で、アルカリ性では直ちに酸化されることが知られている。実際に、pH5やpH6では長期間安定である。この溶液を凍結しても変化はないが、NaClを5 mMとなるように添加した試料を凍結すると、酸化が進む(Takenaka, et al., 2006)。溶液ではNaClの添加は、反応に影響を及ぼさないことも確認している。これは、上に述べたようにNaCl溶液を含む水溶液を凍結することで氷中の未凍結溶液のpHが7を越え、アルカリ性となったことで酸化反応が進んだためである。

溶液のpHはH⁺とOH⁻を除く他の正負イオン濃度の差と、この差を埋めるように水のイオン積の制限下でH⁺とOH⁻の濃度のより電氣的に中性になるように平衡移動し決定する。濃度差で決まるということは、濃縮が起こると、比は変わらなくても差は大きくなるため、酸性溶液はより酸性に、塩基性溶液はより塩基性になる。より酸性になる、よりアルカリ性になるcritical pointは、大気中の炭酸ガスと平衡にある水のpHである5.6である。

3.1.3 グループIII：凍結電気化学反応

これほど大きな電位差が得られるのに電気化学反応は起こらないのであろうか？凍結では推進力である電位差は十分出ているが、電気化学反応が進むのはクーロン量である。これはその電位差を作っている電子の数で反応がどの程度進むかが決まる。

凍結濃縮反応はmM前後の濃度で最も大きな凍結電位が

得られる。比較的氷に取り込まれやすいCl⁻の場合、その分配係数は10⁻³程度である (Gross, et al., 1978)。また、反対符号のイオンである、例えばNa⁺もだいたい10⁻³程度であり (Kitada, et al., 2017)、塩化物イオンの方が少し大きいだけである。つまり、NaClの場合、分配係数の差となるとおそらく10⁻⁴とか10⁻⁵程度の差である。mMの10⁻⁴は10⁻⁷ Mで、これが100%反応に使われた場合の反応量となる。実際にはグループIIで説明したように氷の中を水素イオンが移動するために、反応に使われるのはさらに1桁から2桁小さくなる。通常の検出手段では確認できない量となる。

我々は、NaCl溶液の凍結電位実験を行い、どのくらいの速度で凍結すると十分な電位が得られるかを調べた。また、凍結電位でKIからI₂を生成させる実験を行い、何回凍結/融解を繰り返せば、KI溶液からのI₂を検出できるかを計算した。その結果、明らかに生成したと言える吸光度0.05(I₂ ≈ 1.9 μM)を得るには、約300回の凍結/融解回数が必要であることが分かった (濱野, 2012)。現在、これを確認中である。

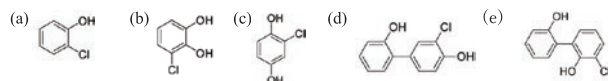
しかし、近年、凍結電位による電気化学反応が観察されたという報告があった (Song, et al., 2024)。水から過酸化水素が生成したという報告であり、20回の繰り返し凍結/融解で数十nMと報告されている。これは我々の推定値に近い。

3.1.4 グループIV：凍結中の氷表面の触媒反応

氷表面での触媒反応としては、1,1-ジフェニルエチレンのオゾンによる酸化反応があげられる (Ray, et al., 2013)。反応速度がLangmuir-Hinshelwood則に従うことを示し、さらに高温の氷上よりも低温の方が反応が速いのは、高温では擬似液体相に反応物の一部が取り込まれ表面に存在する分子が減少しているためであると結論付けた。

3.1.5 グループV：競争反応における反応経路の変化

OHラジカルが関与する化学反応において、低温と未凍結溶液の体積減少ともない、OHラジカルの動きが制限され、また、溶質の濃度が高くなることで、反応が変化することが報告された (Klánová, et al., 2003)。これは過酸化水素存在下における2-クロロフェノール (a) の光分解反応であるが、溶液では3-クロロカテコール (b) や2-クロロヒドロキノン (c) のようなOHが付加した生成物が得られたが、氷中では主に二量体 (d, e) が生成した。OHラジカルは、氷の結晶に結合しやすく動きが制限され、OHラジカルとの反応よりも、二量化の反応の速度が速くなったためと推察される。



OHラジカルが氷結晶と親和性が良く、氷/溶液界面に吸着したことが反応経路が変化した理由の1つであると仮定すると、親水性の化合物の場合はOHラジカルとの反応も速くなるのであろうか?興味あるテーマの1つである。

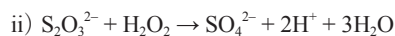
3.1.6 グループVI：反応メカニズムが不明の凍結促進反応

凍結反応はまだまだ不明な点が多く、反応機構が解明されていない報告が多い。1960年代に、食品化学の分野で比較的盛んに研究報告が行なわれていたが、凍結濃縮以外に、1) 氷上で反応物が反応しやすい向きに配向している、2) 水と氷の誘電率の違いなどの説明がある。しかし、なぜそのメカニズムでなければならないかという根拠がはっきり示されておらず、よくわからない。これらは今後の研究が期待される。

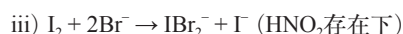
いくつかを例を挙げる。



亜硝酸とヨウ化物イオンの酸性での反応であるが、溶液中では高濃度でもNOの発生は観察されない (O'Driscoll, et al., 2008)。



チオ硫酸の過酸化水素による酸化反応であるが、溶液反応では最終的に強い酸化剤ですべてが硫酸に変化した。凍結では、強酸化剤でも酸化できない生成物が残る (Sato, et al., 2003)。



I₂と臭化物イオンは溶液では反応しない。しかし凍結することで、Br⁻の一部が酸化される (O'Sullivan, et al., 2010)。

凍結中に起こる反応、凍結により促進される反応の多くは、溶液反応で反応条件が高濃度になったりpHが変わったりという反応である。しかし、触媒反応や反応メカニズムの不明な反応は凍結に特異的な反応であり、これがなぜ促進されるかは今後の課題である。反応物が反応しやすい配向を取るといった魅力的な仮説はあるが、証拠が示された研究報告は管見の限り存在しない。

3.2 氷の中の光化学反応

雪氷は光の多くを反射するが、一部の光は雪氷の内部に侵入する。光の波長、入射角、雪結晶のサイズ、不純物等によってその割合は変化することが知られている (青木, 2009)。入射した光は、結晶界面で反射したり、結晶内部に進入したりする。その際に雪氷結晶界面に存在する物

質が光を吸収し光化学反応したり、結晶内部の物質も光の作用を受けたりする。その際、物質によるが物質に吸収されずに透過した光は、さらに雪氷内で散乱し、何度か同じ場所を通過することもある。水溶液では、一度通過するだけであるが、氷内は多重散乱により効率よく光分解が進むことが期待される。実際に、水溶液中での硝酸の光分解は知られていないが、雪氷中では多くの報告がある (Beine, et al., 2008, Chen, et al., 2019)。

我々は、東南極にあるH128地点 (標高1360 m付近) で雪氷上にチェンバーを設置し、地上2 mから大気をチェンバー内に送り込み、チェンバーから発生するHONO, NO₂, NOを測定した。HONO濃度は我々が開発した連続濃縮器を用いたHONO連続測定装置 (検出限界: 6 ppt) を用いて測定 (Takenaka, et al., 2004), NO₂は汀線科学研究所製CAPS-NO₂計を用いて測定した。NOはオゾンでNOを酸化したのち、CAPS-NO₂計で測定した。その結果、HONOとNOの放出を観測した。雪の中の硝酸の光分解では、一般にHONOとNO₂の放出が報告されているが、南極では、雪の純度が高く、光分解生成物のHONOやNO₂が、さらに光分解し、NOを生成したのではないかと推測される。

また、この結果を確認すべく、実験室内で雪への紫外線照射実験を行った。試料は、超純水に硝酸ナトリウムが10 mMとなるようにした溶液試料及び自然雪2種 (Point 1: 岐阜県郡上市高鷲町鷲見の牧歌の里付近の、人が立ち入っていない場所の雪, Point 2: 岐阜県郡上市白鳥町石徹白峠付近の森林部の約50 m四方が開けた場所の雪) を解凍し、硝酸ナトリウムが10 mMとなるようにした溶液試料を噴霧器で液体窒素に噴霧して作成したものを-30 °Cで1晩以上放置したものを人工雪として実験に用いた。pHの調整は行わなかった。光源には低圧水銀ランプをバイレックスガラスに入れたものを用いた。試料は白いテフロン容器に入れ、バイレックスガラスを通過した紫外線をテフロン容器内の試料に照射した。バイレックスガラスは約300 nm以下の紫外線を通さないため、254 nmの光は試料には届かなかったこと、硝酸の光分解に必要な300 ~ 317 nmの光が照射されていたことを確認した。結果をFig. 4に示す。

超純水では、NO₂が最も多く、NOやHONOも観察された。このNOはHNO₃の光分解から生成したNO₂やHONOがさらに光分解したものと考えられる。実験室内では、容器に白色のテフロン容器を用いているが、一部の光は外に漏れ、また、照射する紫外線ランプも光を吸収することができるため、南極のようになかなか光が減衰しない状態を再現することはできない。そのため、南極での測定結果と異なり、NO₂が検出されたのではないかと推察される。重要

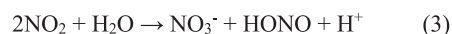
なことは南極では比較的高濃度のNOが検出されたことである。自然雪ではNO濃度は低く、NO₂とHONOの割合も異なっていた。これは、自然雪は雪に含まれる不純物が紫外線を吸収するために紫外線が急速に減衰したこと、その紫外線を吸収する有機物や粒子成分の濃度の違いにより、雪中での化学反応の結果が異なっていたことが示唆された。今後、雪の成分、光の減衰量などととともに、さらなる研究が必要である。

HNO₃の光分解は水中では報告例はなく、ほとんど起こらないと考えられる。HNO₃は窒素化合物の中で熱力学的に最も安定であるため、大気からの除去過程の最終生成物として考えられている。しかし、積雪地域では、HNO₃から反応性の高い、NO, NO₂, HONOが再放出されることは、積雪地域での大気化学に大きな影響を及ぼしていることが考えられる。実際に、札幌では積雪期にHONO濃度が高くなることが報告されている (野口ら, 2017)。

また、新潟県の小千谷ちぢみの雪ざらしは、積雪上に麻織物を広げることで、白く漂白し、独特の風合いを出すことで知られているが、これは雪から出てくるオゾンによる漂白ではないかと言われていた。しかし、長岡市の防災科学技術研究所雪氷防災研究センターが行なった実験では、オゾンが雪面上で多いとの結論を得ることはできなかったことである (ニッポン旅マガジン, 2025)。HNO₃の光分解ではラジカル類も同時に発生しているため、これが関与している可能性はないだろうか。

3.3 氷表面の反応

樹枝状の降雪の際に採取した雪から多くの硝酸イオンが検出されたという報告がある。積雪期は低温でもあることから硝酸ガス濃度は低く、NO₂からの二次生成の可能性が示唆された (野口ら, 2017)。つまり雪の表面でNO₂が反応してHNO₃やHONOを生成している可能性がある。粒子表面でNO₂からHONOが生成する研究報告は多くあるが (Li, et al., 2014, Tsai, et al., 2014, Wang, et al., 2015)、雪の上でNO₂が反応してHONOを生成する報告は知られていない。しかし、我々が超純水を液体窒素に霧状にして作製した人工雪 (1晩以上放置して使用) にNO₂を導入したところ、雪からはNO₃⁻が、気相からHONOが検出され、その生成比はほぼ1:1であった。これは



の反応によるものと考えられる。岐阜県や長岡市の自然雪を用いた同様の実験結果をFig. 5に示す。本実験では雪を解凍することなく実験に用いた。気相からHONOを検出し、雪からは硝酸が一つの試料では検出され、二つの試料

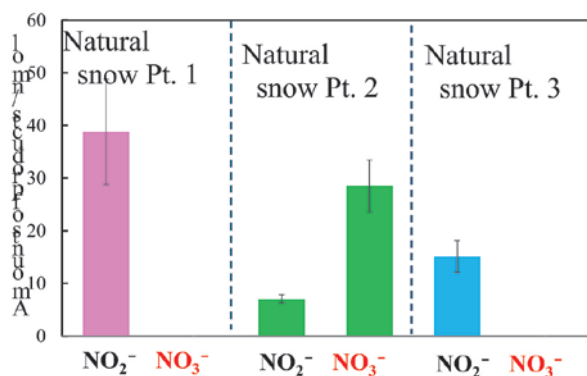


図5: 天然雪とNO₂の反応による生成物

Pt. 1, Pt. 2: 図4と同じ場所

Pt. 3: 長岡雪氷防災研究センター, 2025年1月20日採取

Figure 5: Products from the reaction of natural snow with NO₂

Pt. 1 and Pt. 2: the same as those in Fig. 4

Pt. 3: Snow and Ice Research Center, Nagaoka collected on January 20, 2025

では検出されなかった。HNO₃が観測されなかった試料については、NO₂が雪中の有機物を酸化し、NO₂が還元されてHONOとなったと考えられる。しかし、HNO₃が検出された試料もあった。これはNO₂が有機物と反応する前に(3)式が進む、あるいはいったん生成したHONOが気体として放出する前に、酸化されてHNO₃を生成したなどの可能性が考えられる。つまり、自然雪の場合、HNO₃とHONOの生成比は雪の種類によって異なることが分かった。今後の、雪に含まれるどの成分が、表面反応に影響を及ぼしているかを明らかにする必要がある。

4. さいごに

雪や氷は低温、固体であるために化学反応に関しては、何ら関与することがないと一般には考えられているが、実際にはいろいろな形で化学反応に関与していることがわかってきた。しかし、反応のほんの一部しか解明されておらず、まだまだ研究が必要である。ここで紹介した化学的なことだけでなく、化学反応に関与する物理的なことに関しても、わからないことが多い。凍結促進反応では、凍結濃縮が基本的な反応のメカニズムであるが、表面触媒反応もあれば、溶液反応とは異なる反応経路で進んでいるとしか考えられないなどの反応も多い。

凍結濃縮は、すべての物質が氷から排除されているわけではない。一部は氷結晶に取り込まれ、それがpH変化に関与したり凍結電位を生じさせたりする。では、取り込まれる物質はどのような形で氷の中に取り込まれているので

あろうか。過酸化水素は、構造的にも水に近いので、氷に容易に取り込まれると予想されるが、それに反して、過酸化水素が関与する凍結濃縮反応も多く知られている。では、どの程度氷の中に取り込まれているのであろうか。

氷は、雪国だけでなく世界中の広い地域に存在し、また、上空の雲の中にも存在する。凍結電位は雷の生成に関与している可能性はないのであろうか。凍結電位は、広い面積で行えば凍結発電として応用できないのであろうか。凍結促進反応は、低濃度でしか大きな促進効果が期待できないので、モノづくりには応用されることはあまり期待できない。しかし、分解反応の多くは一次反応または擬一次反応であると予想され、迅速合成・そのまま低温保存が可能であることを考えると、微量が活躍する葉の新たな合成法としての道はないのであろうか。

雪や氷は化学反応に対して物静かな世界ではなく、かなりにぎやかにさせる存在である。未解決な問題が解明され、氷の化学という学問領域が築かれていくことを期待している。

参考文献

- 青木輝夫 (2009) 積雪の光学特性とリモートセンシングに関する研究—2008年度日本気象学会賞受賞記念講演—。天気, **56(1)**, 5-17.
- Arakaki, T., M. Shibata, T. Miyake, T. Hirakawa and H. Sakugawa (2004) Enhanced formation of formate by freezing in solutions of hydrated formaldehyde-metal-hydrogen peroxide. *Geochem. J.*, **38(4)**, 383-388.
- Beine, H., A., J. Colussi, A. Amoroso, G. Esposito, M. Montagnoli, and M. R. Hoffmann (2008) HONO emissions from snow surfaces. *Environ. Res. Lett.*, **3**, 045005.
- Chen, Q., J. Edebeli, S. M. McNamara, K. D. Kulju, N. W. May, S. B. Bertman, S. Thanekar, J. D. Fuentes, and K. A. Pratt (2019) HONO, Particulate Nitrite, and Snow Nitrite at a Midlatitude Urban Site during Wintertime. *ACS Earth Space Chem.*, **3**, 811-822.
- Cobb, A. W., and G. W. Gross (1969) Interfacial Electrical Effects Observed during the Freezing of Dilute Electrolytes in Water. *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 796-804.
- Dominé, F., and P. B. Shepson (2002) Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, **297(5586)**, 1506-15.
- Grant, N. H., and H. E. Alburn (1965) Fast Reactions of Ascorbic Acid and Hydrogen Peroxide in Ice, a Presumptive Early Environment. *Science*, **150**, 1589-1590.

- Gross, G. W., I. C. Hayslip, and R. N. Hoy (1978) Electrical Conductivity and Relaxation in Ice Crystals with Known Impurity Content. *J. Glaciol.*, **21(85)**, 143-160.
- Hatley, R. H. M., F. Frank, H. Day, and B. Byth (1986) Subzero temperature preservation of reactive fluids in the undercooled state. 1. The reduction of potassium ferricyanide by potassium cyanide. *Biophys. Chem.*, **24**, 41-46.
- 濱野亨史 (2012) , 希薄電解質溶液の凍結がもたらす電気化学反応の研究. 2011年度大阪府立大学大学院工学研究科博士前期課程応用化学分野修士論文.
- Jeong, D., K. Kim, D. W. Min, and W. Choi (2015) Freezing-Enhanced Dissolution of Iron Oxides: Effects of Inorganic Acid Anions. *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 12816-12822.
- Kim, K., H.-I. Yoon, and W. Choi (2012) Enhanced Dissolution of Manganese Oxide in Ice Compared to Aqueous Phase under Illuminated or Dark Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **46(24)**, 13160-13166.
- Kitada, K., Y. Suda, and N. Takenaka (2017) Acceleration and Reaction Mechanism of N-Nitrosation Reaction of Dimethylamine with Nitrite in Ice. *J. Phys. Chem. A*, **121(29)**, 5383-5388.
- Kitada, K., Y. Suda and N. Takenaka (2020) Cyanide Formation in Freezer Stored Foods – Freezing of a Glycine and Nitrite Mixture -. *Chem. Res. Toxicol.*, **33(7)**, 1809-1814.
- Klánová, J., P. Klán, D. Heger, and I. Holoubek (2003) Comparison of the effects of UV, H₂O₂/UV and γ -irradiation processes on frozen and liquid water solutions of monochlorophenols. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2**, 1023 – 1031.
- Li, X., et al. (2014) Missing Gas-Phase Source of HONO Inferred from Zeppelin Measurements in the Troposphere. *Science*, **344**, 292-296.
- Lund, D. B., O. Fennema, and W. D. Powrie (1969) Enzymic and Acid Hydrolysis of Sucrose as Influenced by Freezing. *J. Food Sci.*, **34**, 378-382.
- Min, D. W., K. Kim, B. Kim, G. Lee, and W. Choi (2020) Cr(VI) Formation via Oxyhalide-Induced Oxidative Dissolution of Chromium Oxide/Hydroxide in Aqueous and Frozen Solution. *Environ. Sci. Technol.*, **54 (22)**, 14413-14421.
- ニッポン旅マガジン, 「雪晒し」に知る, 学ぶ, 幻の越後上布, <https://tabi-mag.jp/echigo-jofu/>. 2025年9月6日閲覧.
- 野口 泉, 山口高志, 鈴木啓明, 中川書子, 角皆 潤 (2017) 札幌におけるHONOの昼夜間の挙動. 第58回大気環境学会講演要旨集, P. 251.
- O'Concubhair, R., and J. R. Sodeau (2012) Freeze-Induced Formation of Bromine/Chlorine Interhalogen Species from Aqueous Halide Ion Solutions. *Environ. Sci. Technol.*, **46(19)**, 10589-10596.
- O'Driscoll, P., N. Minogue, N. Takenaka, and J. Sodeau (2008) Release of Nitric Oxide and Iodine to the Atmosphere from the Freezing of Sea-Salt Aerosol Components. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1677-1682.
- O'Sullivan, D., and J. Sodeau (2010) Freeze-induced reactions: formation of iodine-bromine interhalogen species from aqueous halide ion solutions. *J. Phys. Chem. A.*, **114(46)**, 12208-12215.
- Pilling, M. L. and P. W. Seakins (1997) Reaction Kinetics. Oxford University Press Inc., Oxford, Page 64.
- Ray, D., J. K. Malongwe, and P. Klán (2013) Rate Acceleration of the Heterogeneous Reaction of Ozone with a Model Alkene at the Air-Ice Interface at Low Temperatures. *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 6773-4780.
- Sato, K., S. Furuya, N. Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, and Y. Furukawa (2003) Oxidative Reaction of Thiosulfate with Hydrogen Peroxide by Freezing. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76(6)**, 1139-1144.
- Song, J., L. Werner, Y. C. M. Da Silva, A. Theis, D. J. Donaldson, and C. George (2024) Spontaneous Production of H₂O₂ at the Liquid-Ice Interface: A Potential Source of Atmospheric Oxidants. *Environ. Sci. Technol.*, **58(51)**, 22691-22699.
- Takenaka, N., A. Ueda, and Y. Maeda (1992) Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution. *Nature*, **358(6389)**, 736-738.
- Takenaka, N., A. Ueda, and Y. Maeda (1993) Acceleration of oxidation-reduction reactions in freezing solution. *Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glacial.*, **7**, 24-32.
- Takenaka, N., A. Ueda, T. Daimon, H. Bandow, T. Dohmaru, and Y. Maeda (1996) Acceleration Mechanism of Chemical Reaction by Freezing: The Reaction of Nitrous Acid with Dissolved Oxygen. *J. Phys. Chem.*, **100(32)**, 13874-13884.
- Takenaka, N., S. Furuya, K. Sato, H. Bandow, Y. Maeda, and Y. Furukawa (2003) A Rapid Reaction of Sulfide with Hydrogen Peroxide and a Formation of Different Final Products by Freezing Compared to those in Solution. *Int. J. Chem. Kinet.*, **35(5)**, 198-205.
- Takenaka, N., H. Terada, Y. Oro, M. Hiroi, H. Yoshikawa, K. Okitsu, and H. Bandow (2004) A new method for the measurement of trace amounts of HONO in the atmosphere

- using an air-dragged aqua-membrane-type denuder and fluorescence detection. *Analyst*, **129**(11), 1130–1136.
- Takenaka, N., M. Tanaka, K. Okitsu, and H. Bandow (2006) Rise in the pH of an Unfrozen Solution in Ice due to the Presence of NaCl and Promotion of Decomposition of Gallic Acids owing to a Change in the pH. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 10628-10632.
- Takenaka, N., and H. Bandow (2007), Chemical Kinetics of Reactions in the Unfrozen Solution of Ice. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 8780 – 8786.
- Takenaka, N., I. Takahashi, H. Suekane, K. Yamamoto, Y. Sadanaga, and H. Bandow (2011) Acceleration of Ammonium Nitrite Denitrification by Freezing: Determination of Activation Energy from the Temperature of Maximum Reaction Rate. *J. Phys. Chem. A*, **115**, 14446-14451.
- 竹中規訓, 北口志織, 日下安里紗, 山村綺音, 藤井佑介, 野口泉, 本吉弘岐, 佐藤啓市 (2025) 窒素酸化物の雪氷上での(光)化学反応. 第66回大気環境学会年会 (2025年9月17日(水) ~ 19日(金) , 名古屋, 愛知) .
- Tsai, C., et al. (2018) Nitrous acid formation in a snow-free wintertime polluted rural area, *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 1977-1996.
- Wang, L., L. Wen, C. Xu, J. Chen, X. Wang, L. Yang, W. Wang, X. Yang, X. Sui, L. Yao, and Q. Zhang (2015) HONO and its potential source particulate nitrite at an urban site in North China during the cold season. *Sci. Total Environ.*, **538**, 93-108.

凍上現象のメカニズムに関する実験研究

石崎 武志¹⁾

2025年8月25日受付, 2025年10月2日受理

凍上現象とは地盤が凍結する際に、凍結面近傍でアイスレンズが成長し地盤が膨張する現象である。地盤凍結工法やLNG地下タンク周辺地盤の凍結など工学分野では重要な問題である。本研究は、この現象のメカニズムを明らかにするために、様々な温度勾配と凍結速度条件下で系統的な凍上実験を行い、凍結面への吸水速度と凍土中の温度勾配、凍結速度の間の関係を求めた。また、実験からアイスレンズ成長面温度を求め、凍結面への吸水速度とアイスレンズ成長面温度との関係を求めた。これらの実験結果をもとに、既往の凍上モデルの妥当性の評価を行ったところ、アイスレンズへの吸水速度をフローズンフリンジやアイスレンズ近傍の水膜の透水係数の低下が律速しているという凍上モデルは、実験結果に合わないことが分かった。一方、アイスレンズへの吸水速度がアイスレンズと近傍の水膜の化学ポテンシャル差により律速されているという凍上モデルが実験結果に対応することが分かった。

Experimental study on the mechanism of frost heave phenomenon

Takeshi Ishizaki¹⁾

Frost heave is a phenomenon in which ice lenses grow near the frozen surface during freezing, causing the soil to expand. This phenomenon is an important issue in engineering fields such as ground freezing methods and the freezing of ground around underground LNG tanks. To clarify the mechanism of this phenomenon, we conducted systematic frost heave experiments under various temperature gradient and freezing rate conditions and investigated the relationship between the water intake rate at the frozen surface, the temperature gradient in the frozen soil, and the freezing rate. We also calculated the ice lens growth surface temperature from the experiments and the relationship between the water intake rate at the frozen surface and the ice lens growth surface temperature. Based on these experimental results, we evaluated the validity of previous frost heave models. We found that the frost heave model, which assumes that the water intake rate into the ice lens is limited by the decrease in the hydraulic conductivity of the frozen fringe or the water film near the ice lens, does not fit the experimental results. On the other hand, we found that the frost heave model, which assumes that the water intake rate into the ice lens is limited by the chemical potential difference between the ice lens and the nearby water film, is consistent with the experimental results.

キーワード：凍上現象, アイスレンズ, 氷晶析出温度, 部分凍結領域, 化学ポテンシャル

Frost heave phenomenon, Ice lens, Ice segregation temperature, Frozen fringe, Chemical potential

1. はじめに

土の凍上現象とは、地盤が凍結することにより、地盤内に氷の層が析出し地盤が膨張する現象をいう。地盤が凍結する際に、その場の水が凍結することによる体積膨張だけでなく、水が凍結面に吸い寄せられ氷として析出することにより膨張する現象である。北海道大学の低温科学研究所では、以前に、苫小牧演習林の中に凍上観測施設を持っていた。そこでの冬季の観測で、凍結した地盤のボーリングコアを採取した。この断面を図1に示す。この地盤中に析出した氷の層は、アイスレンズと呼ばれる。これは、多孔質体中のベンゼンの凝固の際 (Taber, 1930) や液体ヘリウムの凝固の際 (Hiroi et al., 1989) でも見られ、多孔質体内の液体の凝固の際に見られる物理現象である。

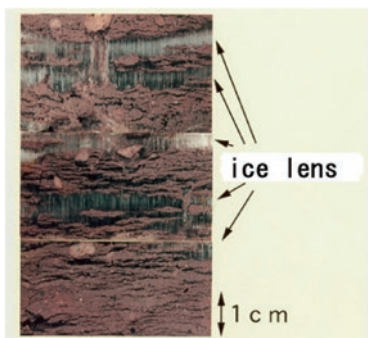


図1：地盤中の氷晶析出の様子
Figure 1: Ice lens segregation in soil during ground freezing

著者は、凍結速度、凍土中の温度勾配を独立に設定できる凍上実験を行い、凍上速度と凍結速度、凍土中の温度勾配の間に線形な関係があることを明らかにし、新たな凍上速度予測式を提案した (Ishizaki, 2023)。ここで凍上速度とは、土が凍結するときに単位時間当たりの膨張量のことである。また、本実験では、凍結面への吸水速度およびアイスレンズの成長面温度も凍結速度、凍土中の温度勾配と線形関係があることが分かった。さらに、アイスレンズの成長速度が、アイスレンズの成長面の温度と線形な関係にあることも示された。これらの実験結果は、凍上現象における、試料中の温度場や水の流れに関してより詳細な情報を提供している。

現在までに凍上現象を説明する凍上理論、凍上モデルは多くの研究者により提案されている。しかし、これらの凍上理論、凍上モデルの妥当性を評価する実験データは少なく、どの凍上モデルが正しいのかまだ研究者の間で、統一的な理解はないのが現状である。Ishizaki (2023) の論文で示した凍上実験のデータを、さらに詳細に検討し、提案さ

れている凍上モデルの予測結果と比較することにより凍上モデルの妥当性を評価した (Ishizaki, 2025)。ここでは、これらの論文をもとに、凍上現象のメカニズムに関して検討を行ったので、以下に報告する。

2. 既往の凍上モデル

軟弱地盤中にトンネルを掘削する際に行われる地盤凍結工法や東京湾沿岸に建設されている液化天然ガス (LNG) 貯蔵タンク周辺地盤の凍結では、地盤は水で飽和状態にあると考えられるので、ここでは飽和条件にある土の凍上モデルについて検討する。土の凍結過程では、アイスレンズが0℃面より温度の低い部分で成長することが知られている。このアイスレンズの成長面と0℃面の間は、フローゼンフリンジ (部分凍結領域) と呼ばれ、この領域中に間隙水が存在し、不凍水量は温度の低下と共に少なくなり、透水係数は小さくなる。O'Neillら (1985) の凍上モデルでは、フローゼンフリンジ中の透水係数の低下とともにアイスレンズの成長速度も低下する。一方、Styleらにより提案された凍上モデルでは、アイスレンズ近傍の水膜の厚さは、温度の低下と共に非常に小さくなり、水膜内の動水抵抗がアイスレンズの成長速度を律速しているとしている (Style et al., 2012)。ここでStyleらは、フローゼンフリンジ中には間隙水が存在しないという仮定をしている。Kuroda (1985) により提案されたモデルでは、低温下でのアイスレンズと近傍の水膜の化学ポテンシャル差が、結晶成長の駆動力としている。以下に、それぞれの凍上モデルを詳細に説明する。

ここでは、地盤工学で対象としている地盤凍結工法の現場と液化天然ガス貯蔵タンク建設現場の不攪乱の土試料を用いた凍上実験結果と凍上モデルの比較を行い、この様な対象の地盤凍結で、どの凍上モデルが妥当であるか検討を行った。

2.1 凍結面への吸水速度が部分凍結領域の温度勾配、凍結速度により律速される凍上モデル

図2に部分凍結領域 (フローゼンフリンジ) の構造を模式的に示す。凍結フリンジとは、0℃の表面とアイスレンズの成長面との間に空隙水が存在する領域である。Konrad (1989) は、アイスレンズの成長面への水分の吸収速度が凍結フリンジ内の温度勾配 (G_f) に比例することを表す式 (1) を提案した。

$$V = SP_0 \exp(-aP_0) G_f, \quad (1)$$

ここで、 V は凍結面への吸水速度、 SP_0 はセグリティョ

ナルポテンシャルと呼ばれる試料固有の定数, は上載荷重による圧力, a は試料固有の定数である.

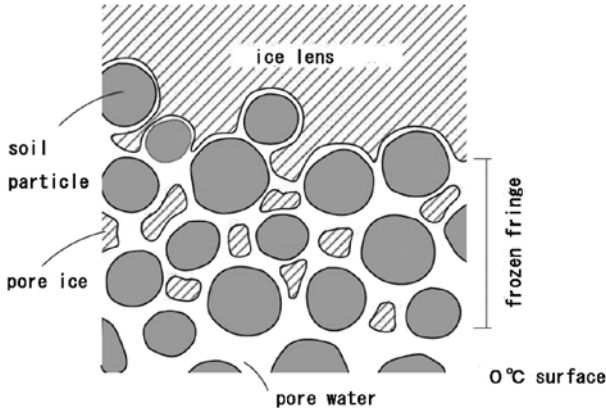


図2: フロースンフリンジの構造の模式図
Figure 2: Schematic diagram of the structure in the frozen fringe zone

日本では, 地盤凍結法の先駆者であるTakashiら (1974) が, 数多くの凍上実験を行い, 凍結膨張率 (ξ) を凍結速度 (U) と有効応力 (σ) の関数として表す経験式を開発した. 凍結膨張率は単位体積あたりの膨張量であり, この値は, 凍結速度の関数となっている. この式は式 (2) で示される. これは, 土質凍上試験法 (Japanese Geotechnical Society, 2020) で, 凍上量を予測するために用いられている.

$$\xi = \xi_0 + \frac{\sigma_0}{\sigma} \left(1 + \sqrt{\frac{U_0}{U}} \right), \quad (2)$$

ここで, ξ_0 , σ_0 , U_0 は試料固有の定数である.

日本では地盤凍結工法の設計には式 (2) が用いられるが, 海外では式 (1) が用いられている.

Ishizaki (2023) は, 凍土中の温度勾配と凍結速度を独立に設定できる実験を行い, 凍結面への吸水速度を式 (1) に示すように部分凍結領域の温度勾配のみで表すことも, 式 (2) に示すように凍結速度のみで表すことも困難であることを示し, 吸水速度を式 (3) に示すように凍土中の温度勾配と凍結速度の関数として表すことで, 正確な予測が可能であることを示した.

$$V = aU + bG_f + c, \quad (3)$$

ここで, a , b , c は凍上実験から得られた定数である.

式 (3) は, 凍結速度 (U) が $0.30 \sim 7.61 \text{ mm/h}$, 凍結帯温度勾配 (G_f) が $0.15 \sim 2.37^\circ\text{C/cm}$ の実験から得られたものである. また, U と G_f がゼロであれば, V もゼロとなるはずである. 重回帰分析によって得られた式 (3) の c の値は小さく, ゼロに設定してもよいが, 著者らは $c=0$ として式を修正するには更なる実験のおよび理論的研究が必要であると考へ, 実験データから直接得られた経験式 (3) の関係を用いた.

2.2 フロースンフリンジ中の動水抵抗が律速している凍上モデル

この凍上モデルで土が上部から凍結する際の, 地盤中の温度分布, 間隙水圧分布, 透水係数の値の変化などを, 地盤の状態と共に, 図3に示す.

アイスレンズ成長面と 0°C 面との間に間隙水が存在し, 間隙水と土粒子の間に不凍水が存在し, 不凍水がアイスレンズへ向かって吸い寄せられ, 氷晶として析出する. 間隙氷は, 土粒子が作る毛管構造の表面力の影響を受けて, 0°C より低い温度で生ずる. この温度を T_p とすると, 毛管の平均の間隙半径を r_p とすると, T_p は, 式 (4) で表される (Hillel, 1980).

$$T_p = T_m \left(1 - \frac{2\gamma_{iw}}{\rho_w L r_p} \right) \quad (4)$$

ここで, T_m は, 大気圧下での氷の融点, γ_{iw} は, 水と氷の間の表面張力, L は水の凍結潜熱である. 間隙の半径が小さくなると, T_p の値も小さくなる. 間隙径が $1\mu\text{m}$ の場合 γ_{iw} の値として 0.029 J/m^2 を用いると, T_p の値は -0.05°C となる (Hardy, 1977).

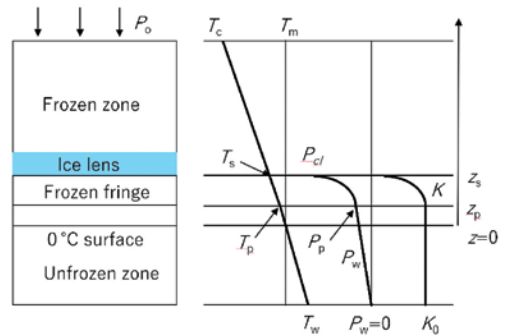


図3: 地盤が凍結時の地盤中の温度分布, 間隙水圧分布, 透水係数分布の模式図

Figure 3: Schematic profile of the temperature, pore water pressure, hydraulic conductivity in the freezing soil

アイスレンズの成長面の温度を T_s とし, アイスレンズの圧力を P_i , アイスレンズ近傍の間隙水圧を P_w とすると, 下記のClapeyron式が成り立つと仮定している.

$$v_i P_i - v_w P_w = L \frac{T_m - T_s}{T_m} \quad (5)$$

ここで, v_i , v_w は, 氷と水の比容, P_i , P_w は, 氷と水の圧力である. 式 (5) を変形して, 間隙水圧 P_w を求めると, 式 (6) となる.

$$P_w = \frac{\rho_w}{\rho_i} P_i - \rho_w L \frac{T_m - T_s}{T_m} \quad (6)$$

ここで, ρ_i , ρ_w は, 氷と水の密度である. 氷に荷重がかかっていない条件 ($P_i=0$) で, 氷晶析出面の温度を -1°C とする

と、アイスレンズ近傍の間隙水圧は-1.2 MPaの負圧になる。この負圧が、間隙水をアイスレンズ成長面に引き込む駆動力になっていると考えている。

フローゼンフリンジ中の透水係数を $K(z)$ 、間隙水圧を $p(z)$ とし、 z 座標は、図3に示したように、 0°C 面を0とし、低温側(図では上方)を正の方向とする。フローゼンフリンジ中の流速(V)は、ダルシー側により、式(7)で表すことができる。

$$V = -K(z) \frac{dp(z)}{dz} \quad (7)$$

O'Neillら(1985)により提案された凍上モデルでは、この透水係数が式(8)で示す不凍水分量(θ_u)の関数として表されている。

$$K(\theta_u) = K_0 \left(\frac{\theta_u}{\theta_0} \right)^7 \quad (8)$$

ここで、 K_0 は、未凍土の飽和透水係数、 θ_0 は、未凍土の飽和含水率である。不凍水量は、温度の低下と共に低下する。

NMRによる測定から、不凍水量の温度変化は、式(9)で表されている。

$$\theta_u = a(T_m - T)^b \quad (9)$$

ここで、 a は、 -1°C での不凍水量、 b は、土による物性値である。藤ノ森粘土の測定値では、 b の値は、-0.5程度であった(Ishizaki, 1994)。

式(8)と式(9)から、フローゼンフリンジ中の透水係数は、温度の低下と共に、急激に低下し、これがアイスレンズの成長速度を律速していることになる。図4に透水係数の測定結果を示す(Burt and Williams, 1974, Horiguchi and Miller, 1980, Takashi et al., 1983, Ishizaki et al., 1985)。図から、凍土中の透水係数が温度の低下と共に、大きく減少するのが分かる。

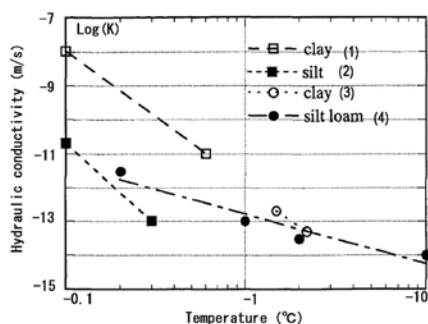


図4：凍土中の透水係数と温度の関係

Figure 4: Relationship between hydraulic conductivity and temperature in the frozen zone

(1) Burt and Williams, (1974), (2) Horiguchi and Miller (1980), (3) Takashi et al. (1983) (4) Ishizaki (1985)

2.3 アイスレンズ近傍の水膜の動水抵抗が律速している凍上モデル

Styleら(2012)は、フローゼンフリンジ中に間隙水は無く、アイスレンズと土粒子との間の非常に狭い水膜部分での、水分移動がアイスレンズの成長速度を律速しているという凍上モデルを提案している。アイスレンズ、粘土粒子、水膜の関係の模式図を図5に示す。

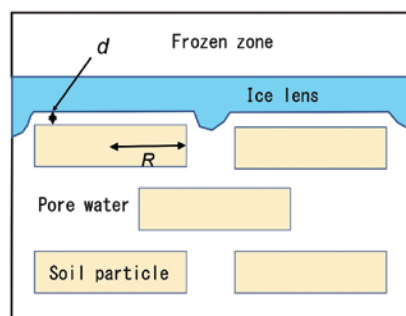


図5：アイスレンズ近傍の土粒子と水膜の模式図

Figure 5: Schematic diagram of the relationship between ice lenses, clay particles, and water films

土粒子は、平板円盤状の粒子とし、水膜の厚さを d 、土粒子の半径を R として、この水膜中の水の流れを計算している。水膜の厚さの温度変化は、測定結果から、式(10)で表している。

$$d = a_0 \ln \left(\frac{17}{T_m - T} \right) \quad (10)$$

ここで、 a_0 は、0.84nmである。例えば、 -1°C の水膜の厚さは、2.4nmと薄くなり、この部分の動水抵抗が大きくなることを示している。また、この凍上モデルでは、アイスレンズ成長面と接する水膜の間隙水圧(P_{cl})は、式(11)で示されている。

$$P_{cl} = P_0 - \rho_w L \frac{T_m - T_s}{T_m} \quad (11)$$

ここでクラペイロン式の水および氷の密度は、同じ値として式(6)より簡略化された式を用いている。また、氷の圧力は、上載荷重による圧力(P_0)に等しいとしている。

このモデルで、アイスレンズへ吸引される水の流速(V)は、式(12)で示されている。

$$V = \frac{p_h - P_0 + \rho_w L \frac{T_m - T_s}{T_m}}{\frac{\mu h}{K_0} + \frac{3\phi\mu_p R^2}{2d^3}} \quad (12)$$

ここで、 p_h は、未凍土端面の間隙水圧、 μ は、未凍土の水の粘性係数、 h は、未凍土端面からアイスレンズ成長面までの距離、 ϕ は空隙率、 μ_p は、図3の土粒子と氷の水膜の粘性係数、 d は水膜の厚さである。分母の第1項目は未

凍土部分の動水抵抗, 第2項目は, 土粒子と氷の水膜の動水抵抗を表し, 計算結果によると, 第2項目が大きく, アイスレンズへ吸引される水の流速は, アイスレンズ近傍の水膜の動水抵抗が律速していると考えている.

2.4 アイスレンズ近傍のカイナティック過程が律速している凍上モデル

Kuroda (1985) は, 凍上現象には以下の3過程が関連していると述べている. 1) アイスレンズと土粒子の水膜近傍でのカイナティック過程, すなわち水膜による間隙水の吸引と水膜の凍結過程, 2) 地下水位から水膜に向かう巨視的な水輸送過程, 3) 水膜の凍結の潜熱と未凍土側から凍結面へ流れ込む熱を凍土側へ逃がす熱輸送過程. ここで, 1) のカイナティック過程とは, 結晶成長の駆動力が, アイスレンズと近傍の水膜の化学ポテンシャル差であり, この差がアイスレンズの成長速度を律速していると考えている.

水の化学ポテンシャル μ_w は, 0°C , 大気圧下の環境を基準とすると, 0°C 近傍では, 温度 T , 圧力 P_w の条件では, 式(13)で示すことができる.

$$\mu_w = v_w P_w - S_w(T - T_m) \quad (13)$$

氷の化学ポテンシャル μ_i は, 温度 T , 圧力 P_i の条件では, 式(14)で示すことができる.

$$\mu_i = v_i P_i - S_i(T - T_m) \quad (14)$$

ここで, S_w , S_i は, それぞれ水と氷のエントロピーである. 式(13)と式(14)から, 温度 T での, 水と氷の化学ポテンシャル差($\Delta\mu_{wi}$)は, 式(15)で表すことができる.

$$\Delta\mu_{wi} = v_w P_w - v_i P_i + L \frac{T - T_m}{T_m} \quad (15)$$

このモデルでは, 凍上速度(R_h)が以下の式(16)で表されている (Kuroda, 1985).

$$R_h = \frac{L \frac{T_m - T_s}{T_m} - P_o v_i}{\frac{akT}{D} + \frac{R}{K_f}} \quad (16)$$

ここで, D は水膜中の水分子の拡散係数, a は分子間隔, k はボルツマン定数である. R は土粒子の半径, K_f は, アイスレンズ近くの透水係数である. Δv は, 氷と水の一分子当たりの体積差である. 式(16)の分子の第二項は, 水と氷の化学ポテンシャル差に対する圧力の効果を示したものである. 式(15)と比較すると, 圧力の効果が, 水と氷に同じ P_o の荷重がかかっている状態を示している. しかし, 実際は荷重の効果は氷に加わるが, 間隙水にはかからないことが知られているので (Takashi et al., 1979), ここでは, Ozawa の論文で使われているより一般的な関係式を用い (Ozawa, 1989), 氷のみに荷重の影響がある形に変更し, 実験結果

と比較した. また, この凍上速度(R_h)は, アイスレンズ成長面への吸水速度と等しいと簡略化されているので, ここでは, 他の凍上モデルと同様に, 吸水速度(V)とした. これを式(17)に示す.

$$V = \frac{L \frac{T_m - T_s}{T_m} - P_o v_i}{\frac{akT}{D} + \frac{R}{K_f}} \quad (17)$$

3. 凍上実験

3.1 凍上実験装置

凍上実験装置を図6に, 模式図を図7に示す. 試料は, 直径6cm, 高さ5cmの円柱状試料である. 試料容器は, アクリル製で, 厚さ2cmである. 試料容器には, 1cmごとに, サーミスタ温度センサーを取り付け, 実験中, 試料中の温度分布を測定した. 温度測定には, テクノセブン社製, サーミスタ高精度温度計(D642, 精度 $\pm 0.02^\circ\text{C}$, 分解能 0.01°C , 外径1mm)を用いた. それらは, 水の三重点で校正を行い, 精度の良い温度測定が出来る様にした.

試料上下面は, サーモモジュールで温度制御を行った. 温度制御は, 比例制御および積分制御を用いて, 試料上面, 下面の温度を測定し, 設定値に合うようにプログラム制御を行った. 温度環境が安定していたので, 0.01°C の精度で制御を行うことができた. 試料の凍上量は, 変位計(小野測器社製)で 0.01mm の精度で測定した. また, 吸水量は, 差圧計(バリダイン社製)で測定した. 試料容器部分には, 厚さ3cmのウレタンフォームを巻き断熱した. また, 試料中への熱の移動が少なくなるように, 実験装置全体を 0.5°C に保った低温室に入れた. また, この装置において試料への水の供給は, 試料上部から行い, 間隙水圧を加えられる様になっている. また, 上載荷重はペローラムシリンダーで加えられる様になっている. 本実験では, 上載荷重によ

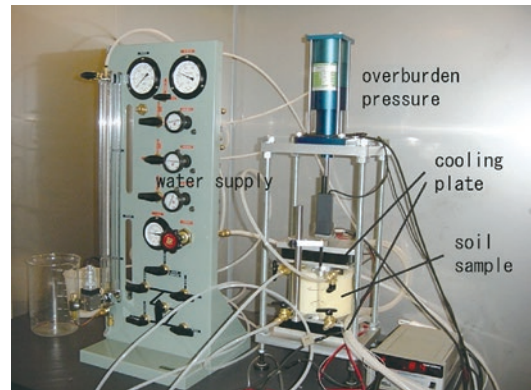


図6: 凍上実験装置
Figure 6: Frost heave experimental apparatus

る試料上面に加わる垂直応力を0.12 MPaと0.24 MPaに設定して実験を行った。

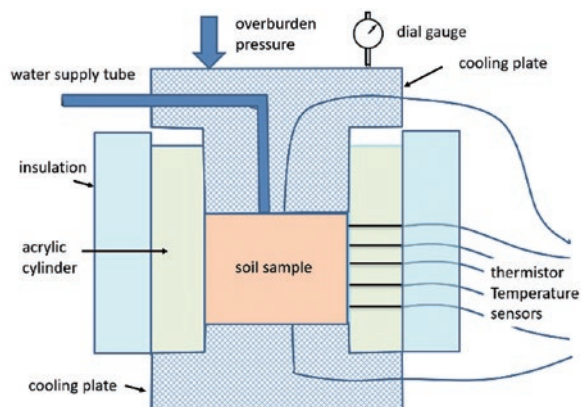


図7：実験装置の模式図

Figure 7: Schematic diagram of frost heave experimental apparatus

3.2 実験試料

試験には、2種類の土試料を用いた。試料1は、東京都千代田区の地盤凍結工法の現場である地下13mの所から採取された不攪乱試料である。また、試料2は、神奈川県根岸の地下タンクヤードから採取された不攪乱試料である。試料の諸定数を表1に示す。

表1：試料の諸定数

Table 1: Physical properties of the soil sample

		unit	Sample1	Sample2
particle size characteristics	sand	%	2.0	23.3
	silt	%	34.5	56.7
	clay	%	63.5	20.0
classification			clay	silt loam
consistency properties	W_L	%	84.8	41.0
	W_p	%	43.7	23.7
	I_p	%	41.1	17.3
soil particle specific gravity	G_s		2.64	2.65
natural moisture content	w	%	92.9	29.7
wet density	γ_t	g/cm ³	1.50	1.85
degree of saturation	S_r	%	98.5	92.1
specific surface area	S	m ² /g	136.2	15.6
volmetric water content	θ	%	70.7	55.0
hydraulic conductivity	K_0	m/s	1×10^{-9}	5×10^{-10}

3.3 試料の凍結方法

試料の凍結方法としては、上端面温度を0°Cに一定にし、下端温度を一定速度で下げ、凍結速度を一定にする方法と試料の上端面、下端温度を同時に変化させる方法の2種類の方法で実験を行った。前者の方法は、地盤工学会、凍上量予測のための土の凍上試験方法に準拠したものである。ここで、凍上量とは、地盤が凍結した場合に、地表面

が上方向に持ち上がる高さのことである。この条件では、凍結速度と凍土中の温度勾配が比例関係になり、独立なパラメータとして設定できない。後者の方法では、凍結速度と温度勾配を独立なパラメータとして設定できる様に、試料の上端面温度と下端温度の間に、一定の温度差を設定し、両方の温度を一定速度で低下させ、試料の凍結速度および温度勾配を独立に設定した状態で実験を行った。この方法で、様々な凍結速度、温度勾配を設定し、これらの値と凍上速度の関係について調べた。実験では、まず下部冷却板温度を急速に低下させ、サーマルショックという試料下部の水の過冷却を破る作業を行う。下部冷却面の温度が上昇した時に、凍結潜熱が発生し、間隙水の過冷却が破れたことを確認できるので、その時点を実験の開始時とした。

実験は、Case A、Case B、Case Cの3ケースで行った。Case Aでは、試料1を用い、上載荷重0.12MPaで実験を行った。Case Bは、試料2を用い、上載荷重0.12MPaで、Case Cは試料2を用い、上載荷重0.24MPaで実験を行った。それぞれのケースで上端面温度を0°Cにし、下端面の温度を一定速度で低下させる実験および上端面、下端面の温度を一定速度で低下させる実験の両方を行った。Case Aの凍結条件および見かけの温度勾配、見かけの凍結速度を表2に、Case B、Case Cの凍結条件および見かけの温度勾配、見かけの凍結速度を表3に示す。

Case Aのa22では、実験開始時に上端面温度を5°C、下端温度を0°Cにし、両端面温度を1時間あたり0.2°Cの速度で低下させた。この実験での試料中の温度変化を図8に示す。実験初期では、サーマルショックの影響で、各温度測定値が、設定値より低くなっているが、実験開始後1時間程度経過した後では、温度が設定値に近づき、直線的な温度分布になっているのが分かる。

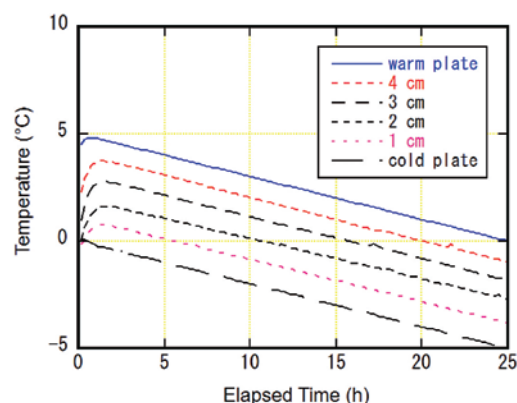


図8：試料中の温度変化(実験a22)

Figure 8: Temperature change with time (a22)

表2：Case A の凍結条件および見かけの温度勾配，見かけの凍結速度

Table 2: Freezing conditions, set temperature gradients, and set freezing rates for Case A

Experiment name	a01	a02	a03	a04	a05	a06	a07	a11	a12	a13	a14	a21	a22	a23	a24	a31	a32	a33	a34
name shown in the graph	a0							a1				a2				a3			
initial upper side Tw (°C)	0	0	0	0	0	0	0	2.5	2.5	2.5	2.5	5	5	5	5	10	10	10	10
cooling rate of Tw (°C/h)	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4	0.8	0.2	0.4	0.8	1.6
initial lower side Tc (°C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
cooling rate of Tc (°C/h)	0.01	0.025	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	0.05	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4	0.8	0.2	0.4	0.8	1.6
temperature grad. (°C/cm)	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1	2	2	2	2
set freezing rate (mm/h)	—	—	—	—	—	—	—	1	2	4	8	1	2	4	8	1	2	4	8

表3：Case B, Case C の凍結条件および見かけの温度勾配，見かけの凍結速度

Table 3: Freezing conditions, set temperature gradients, and set freezing rates for Cases B and C

Experiment name	b01	b02	b03	b04	b05	b06	b07	b08	b11	b12	b13	b14	b21	b22	b23	b24	b31	b32	b33	b34	b41	b42	b43
name shown in the graph	b0								b1				b2				b3				b4		
Experiment name	c01	c02	c03	c04	c05	c06	c07	c08	c11	c12	c13	c14	c21	c22	c23	c24	c31	c32	c33	c34	c41	c42	c43
name shown in the graph	c0								c1				c2				c3				c4		
initial upper side Tw (°C)	0	0	0	0	0	0	0	0	1.25	1.25	1.25	1.25	2.5	2.5	2.5	2.5	5	5	5	5	10	10	10
cooling rate of Tw (°C/h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0.05	0.1	0.2	0.05	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4	0.8	0.2	0.4	0.8
initial lower side Tc (°C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
cooling rate of Tc (°C/h)	0.01	0.03	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6	0.03	0.05	0.1	0.2	0.05	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4	0.8	0.2	0.4	0.8
temperature grad. (°C/cm)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.25	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1	2	2	2
set freezing rate (mm/h)	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2	4	8	1	2	4	8	1	2	4	8	1	2	4

4. 凍上実験結果

図9に、凍上量と吸水による凍上量の測定例(a22)を示す。ここで、凍上量は、ダイヤルゲージにより測定した土試料の膨張量であり、吸水による凍上量は、吸水量を試料の断面積で割り、水から氷への相変化時の体積膨張係数を乗じた値である。凍上量と吸水による凍上量は、時間とともにほぼ直線的に増加していることがわかる。これらの増加率の違いは、試料中に元々存在していた間隙水の凍結による膨張の寄与によるものである。

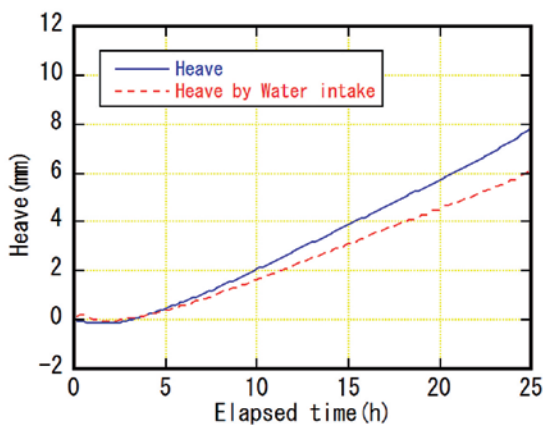


図9：凍上量および吸水による凍上量の時間変化(実験a22)
Figure 9: Heave amount and heave by water intake change with time (a22)

実験は、様々な凍結速度と温度勾配で実施した。図10は、表2に示したCase Aの条件で得られた、吸水速度と凍土中

の温度勾配(G_f)の関係を示す。温度勾配(G_f)は、凍土中の温度データを用いて算出した。

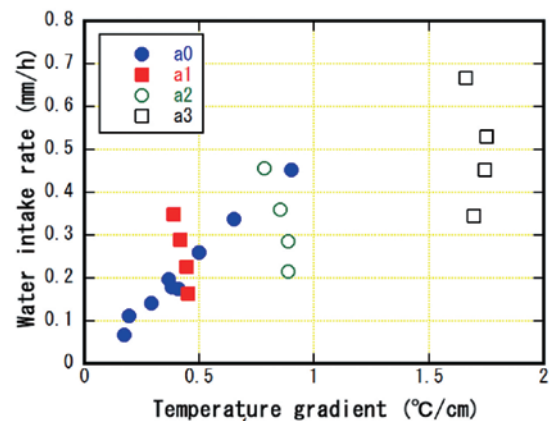


図10：Case Aの吸水速度と凍土中の温度勾配の関係
Figure 10: Relationship between water intake rate and temperature gradient in Case A

図10において、点a0は、サンプル上部の温度を0°C一定に保ったまま、下部の温度を0°Cから表2に示す速度で低下させた実験結果を示している。

図10のすべてのデータを用いて、吸水速度(V mm/h)と凍土中の温度勾配 (G_f °C/cm) の関係を示す回帰式は以下のよう算出される。

$$V = 0.211 G_f + 0.115 . \tag{18}$$

この回帰式的相关係数は0.80である。温度勾配が大きくなるにつれて吸水速度は増加するが、相関は高くない。

図11は、Case Aにおける吸水速度と凍結速度の関係を示している。

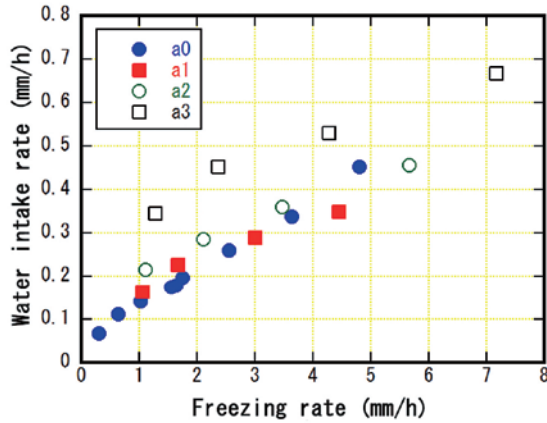


図11：Case Aの吸水速度と凍結速度の関係
Figure 11: Relationship between water intake rate and freezing rate in Case A

図11のすべてのデータを用いて、吸水速度(V)と凍結速度(U mm/h)の関係を示す回帰式は以下のように算出される。

$$V = 0.068 U + 0.093 . \quad (19)$$

この回帰式の相関係数は0.89であり、凍結速度が増加すると吸水速度も増加することがわかるが、a3のデータは系統的にずれている。

次に、凍結速度と温度勾配を独立変数として、吸水速度を3次元的に示す。図12は、両端板の温度を一定速度で低下させた試験結果(a1, a2, a3)を赤丸で、a0の結果(青丸)を示している。

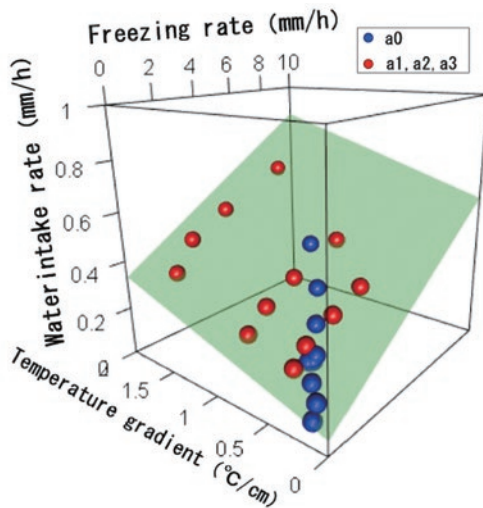


図12：Case Aの吸水速度と凍結速度、凍土中の温度勾配の関係
Figure 12: Relationship between water intake rate, freezing rate and temperature gradient in frozen zone in Case A

これらのデータを用いて、吸水速度(V)、凍結速度(U)、および凍土中の温度勾配(G_f)の関係に関する重回帰式を以下のように示す。

$$V = 0.049 U + 0.127 G_f + 0.050 . \quad (20)$$

この回帰式の相関係数は0.99であり、吸水速度は凍結速度と凍土中の温度勾配を独立変数とする直線方程式で表せることがわかった。図には、重回帰分析によって得られた重回帰平面を緑色で示している。

図13は、Case Aにおける吸水速度、凍結速度、凍土中の温度勾配の関係を重回帰面側から見たものである。この視点から見ると、重回帰面からのデータの乖離が小さいことがより明確にわかる。

実験a1, a2, a3と実験a0では、上面温度条件が異なるため、未凍結部分の温度勾配が大きく異なっている。この結果から、凍土中の温度勾配と凍結速度が同じ場合、凍結面への吸水速度はほぼ同じであることがわかった。

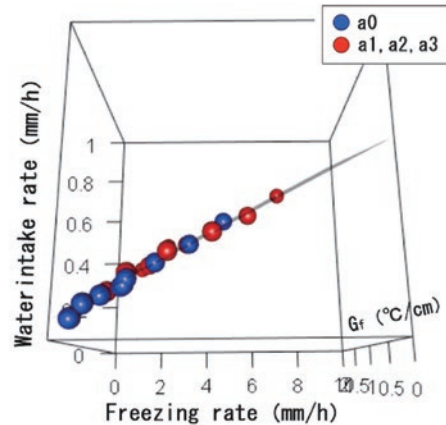


図13：Case Aの重回帰面から見た凍結面への吸水速度と凍土中の温度勾配、凍結速度の関係
Figure 13: Relationship between water intake rate, freezing rate and temperature gradient in frozen zone in Case A seen from the side of multiple regression surface

図14は、実験開始時における凍上量と吸水による凍上量を示している。実験初期に水が排出され、ある点(点A)から吸水が開始された。

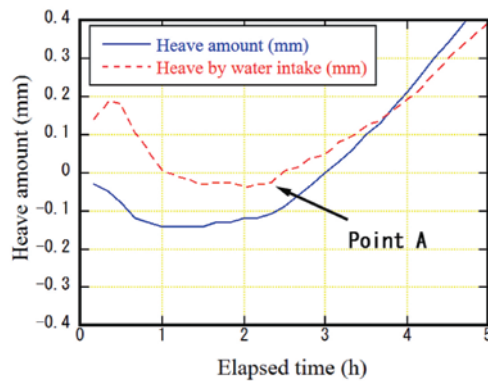


図14：実験a22の実験初期の吸水による凍上量の変化、吸水開始(Point A)
Figure 14: Changes in the amount of frost heave due to water intake in the early stages of experiment, start of water intake (Point A)

吸水が開始する点Aは、冷却面に最も近い試料底面から吸水が開始されたことを示しており、この冷却面の温度はアイスレンズ成長面の温度 (T_s) とほぼ等しくなる。これを考慮し、実験結果はこれを氷晶析出面温度として解釈した。吸水時に冷却板付近で土壌が隆起し、アイスレンズが析出するという事実は、断熱材を外した状態でアイスレンズの析出過程をビデオ撮影した実験によって確認した。実験中、凍結速度 (U) と凍土中の温度勾配 (G_f) は一定に保たれ、凍上速度もそれに応じて一定であったため、凍上過程は定常状態で進行すると考えられる。そのため、各温度境界条件において、実験中に凍結面が移動したとしても、氷晶析出面温度 (T_s) は同じであると想定することができる。図15は実験初期段階の温度変化を示す。実験開始前に下板温度を急激に下げて氷核を生成させ、潜熱放出による下端温度上昇で氷核生成を確認した。この時点を実験開始とした。この操作により、実験開始から1時間半までは各箇所の温度は設定値よりも低い状態が続いたが、約1時間半後には直線的に設定値に近づいていった。

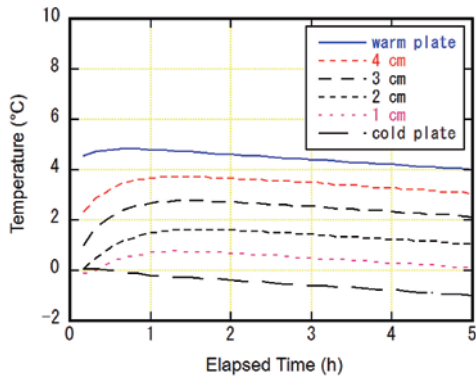


図15：実験の初期段階での試料の温度変化
Figure 15: Temperature change of the sample in the early stages of experiment.

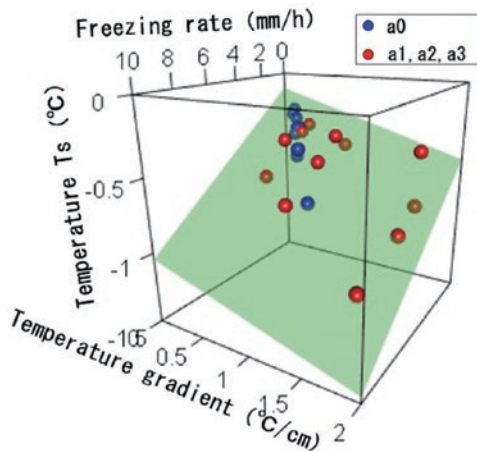


図16：Case Aの氷晶析出面温度と凍結速度、凍土中の温度勾配の関係
Figure 16: Relationship between ice segregation temperature, freezing rate and temperature gradient in frozen zone in Case A

図16は、凍結速度と温度勾配を独立変数として、氷晶析出面温度 (T_s) を3次的に表現したものである

この図において、赤丸は実験結果 (a1, a2, a3)、青丸は (a0) を表している。また、図には重回帰分析によって得られた近似平面も示されている。図16の全データを用いて、氷晶析出面温度 (T_s °C)、凍結速度 (U)、および凍土中の温度勾配 (G_f) の関係に関する重回帰式を以下のように算出した。

$$T_s = -0.093 U - 0.207 G_f - 0.115 \quad (21)$$

この回帰式の相関係数は0.91であり、有意な相関が認められた。

図17は、Case Aにおける氷晶析出面温度、凍結速度、および凍土中の温度勾配の関係を重回帰平面側から見た図である。このグラフは、重回帰平面からのデータの乖離が小さいことを示している。

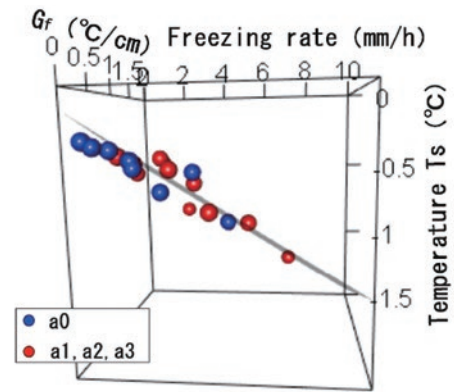


図17：Case Aの重回帰平面から見た氷晶析出面温度と凍結速度、凍土中の温度勾配の関係
Figure 17: Relationship between ice segregation temperature, freezing rate and temperature gradient in frozen zone in Case A seen from the side of multiple regression surface

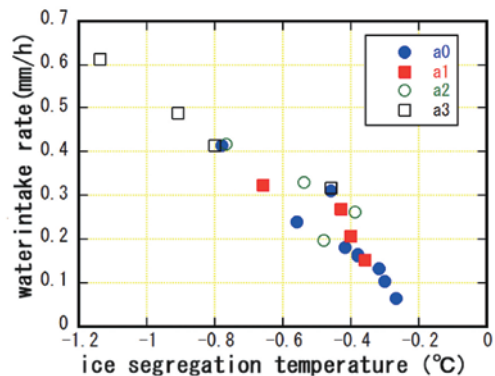


図18：Case Aの氷晶析出面温度と吸水速度の関係
Figure 18: Relationship between water intake rate to the ice lens and ice segregation temperature in Case A

図18は、Case Aにおける凍結面への吸水速度と氷晶析出面温度の関係を示している。氷晶析出面温度が低下すると、吸水速度が増加することがわかる。図18の全データを用い

て、凍結前線への吸水速度 (V) と氷晶析出面温度 (T_s °C) の関係を示す回帰式を以下のように算出した.

$$V = -0.578T_s - 0.050 . \tag{22}$$

この回帰式の相関係数は0.95であり、吸水速度は氷晶析出面温度の低下に伴って直線的に増加することを示す。 V と T_s のこの直線関係は、Ishizakiら(1985)の実験結果とよく一致した。

図19は、Case Bにおける吸水速度、凍結速度、および温度勾配の3次元表示である。図20は、ケースBにおける吸水速度、凍結速度、および凍結域温度勾配の関係を重回帰平面側から見た図である。このグラフからも、重回帰平面からのデータの乖離が小さいことがわかる。

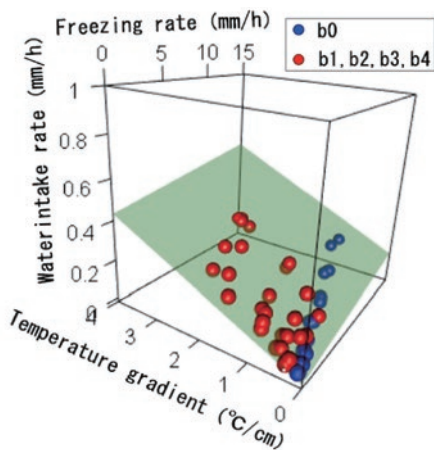


図19: Case Bの吸水速度と凍結速度、凍土中の温度勾配の関係、緑色平面は重回帰平面
Figure 19: Relationship between water intake rate, freezing rate and temperature gradient in frozen zone in Case B

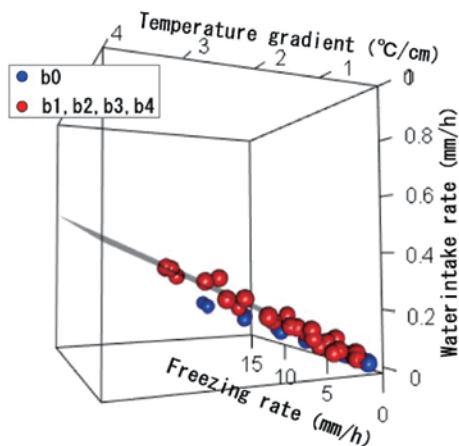


図20: Case Bの重回帰平面から見た吸水速度と凍結速度、凍土中の温度勾配の関係
Figure 20: Relationship between water intake rate, freezing rate and temperature gradient in frozen zone in Case B seen from the side of multiple regression surface

図21は、Case Bにおける氷晶析出面温度、凍結速度、および温度勾配の3次元表示である。Case Aと同様に、これらの値には直線関係が認められた。図22は、Case Aにおける氷晶析出面温度、凍結速度、および凍土中の温度勾配の関係を重回帰平面側から見た図である。このグラフからも、重回帰平面からのデータの乖離が小さいことがわかる。

図23は、Case Bにおける凍結面への吸水速度と氷晶析出面温度の関係を示している。ここでも、氷晶析出面温度が低下すると、吸水速度も増加する。図22の全データを用いた回帰式は、以下の式で表される。

$$V = -0.422 T_s - 0.030 . \tag{23}$$

この回帰式の相関係数は0.93であり、有意な相関を示している。

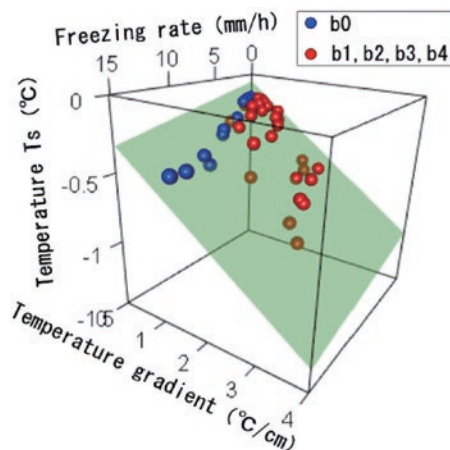


図21: Case Bの氷晶析出面温度と凍結速度、凍土中の温度勾配の関係
Figure 21: Relationship between ice segregation temperature T_s , freezing rate and temperature gradient in frozen zone in Case B

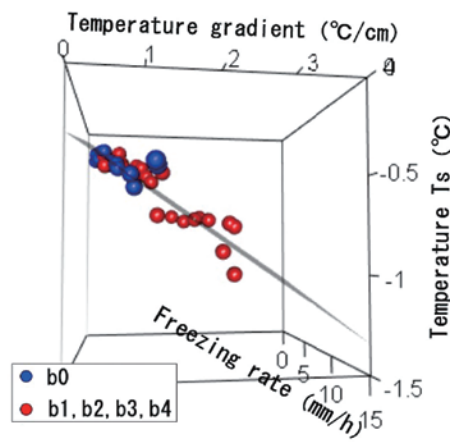


図22: Case Bの重回帰平面から見た氷晶析出面温度と凍結速度、凍土中の温度勾配の関係
Figure 22: Relationship between ice segregation temperature, freezing rate and temperature gradient in frozen zone in Case B seen from the side of multiple regression surface

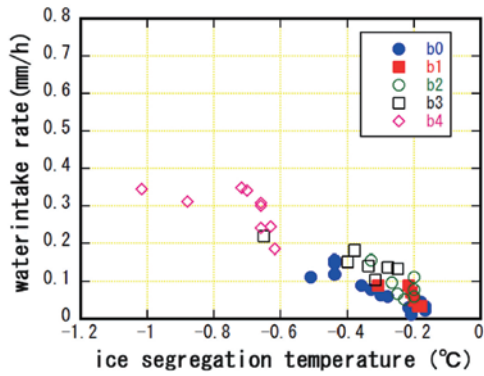


図23 : Case Bの氷晶析出面温度と吸水速度の関係
Figure 23: Relationship between water intake rate to the ice lens and ice segregation temperature in Case B

図24は、吸水速度、凍結速度、および温度勾配の3次元表示であり、図25は、Case Cにおける氷晶析出面温度の同様のプロットである。これらの値には、Case AおよびBと同様に直線関係が認められた。

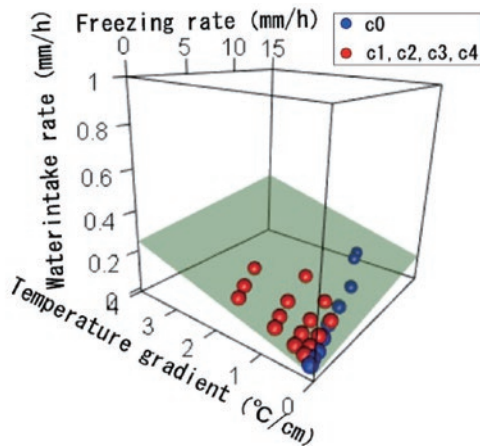


図24: Case Cの吸水速度と凍結速度、凍土中の温度勾配の関係、緑色平面は重回帰平面
Figure 24: Relationship between water intake rate, freezing rate and temperature gradient in frozen zone in Case C

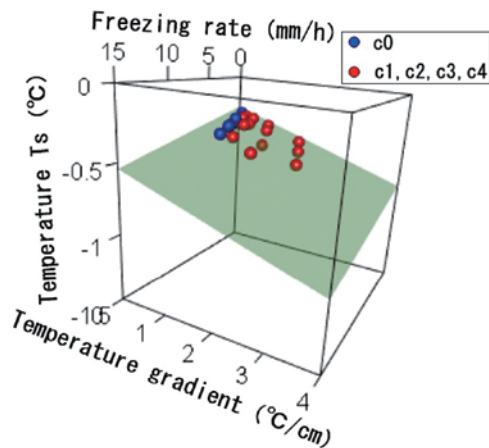


図25 : Case Cの氷晶析出面温度と凍結速度、凍土中の温度勾配の関係
Figure 25: Relationship between ice segregation temperature T_s , freezing rate and temperature gradient in frozen zone in Case C

図26は、Case Cにおける凍結面への吸水速度と氷晶析出面温度の関係を示しており、やはり直線傾向を示している。図26の全データを用いて、凍結面への吸水速度 (V) と氷晶析出面温度 (T_s) の関係を示す回帰式を以下のように算出した。

$$V = -0.514 T_s - 0.141 \quad (24)$$

この回帰式の相関係数は0.93と有意であった。

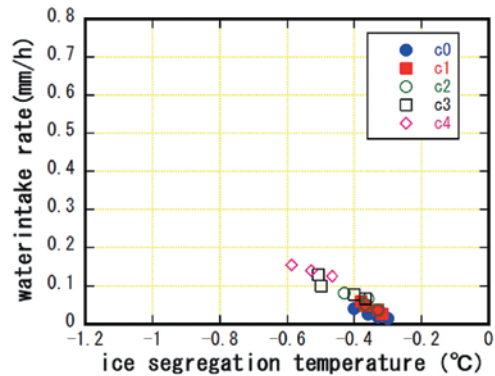


図26 : Case Cの氷晶析出面温度と吸水速度の関係
Figure 26: Relationship between water intake rate to the ice lens and ice segregation temperature in Case C

5. 凍上実験結果による既往の凍上モデルの評価

CaseA, CaseB, CaseCのすべての実験結果から、アイスレンズへの吸水速度が、アイスレンズ析出面の温度の低下と共に、線形に増加することが分かった。次に、現在までに提案されている凍上モデルを用いて、アイスレンズへの吸水速度とアイスレンズ析出面の温度を計算し、実験結果と比較を行い、既往の凍上モデルの妥当性の評価を行う。

これらの凍上モデルで使われている凍土中の透水係数や、フローズンフリッジ中の間隙水が発生する温度等は、精度良く測定するのは困難であるが、現在までに得られている測定値から推定したものをを用いた。

5.1 凍結面への吸水速度をフローズンフリッジ中の温度勾配、凍結速度が律速している凍上モデル

ここでは、式(1)と式(3)を用いて算出した吸水速度を比較する。式(1)は上載荷重の影響を考慮しているが、上載荷重を系統的に変化させた実験は行っていないため、温度勾配と凍結速度のみに着目したデータを比較する。

CaseAで得られた吸水速度と凍結部の温度勾配の関係を式(18)に示す。図27に、式(1)を用いた吸水速度の計算値(青平面)と式(3)による吸水速度の計算値(緑平面)を示す。青丸はa0の測定値、赤丸はa1, a2, a3の測定値である。図28は、式(1)で算出した面側から見たケースAのデータを

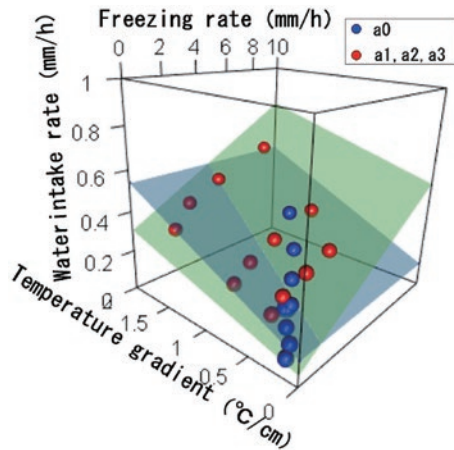


図27：式(1)、式(3)から計算した結果とCase Aの実験結果との比較

Figure 27: Comparison of the calculated values by equation (1) and by equation (3) with data of Case A

示す。この図では、式(1)で算出した吸水速度が測定値から全体的に乖離していることが確認できる。これは、式(1)では、吸水速度が凍結部の温度勾配のみの関数となっているためである。これらの結果から、凍結速度または温度勾配のみを考慮した経験式を用いて凍上量を予測するよりも、吸水速度が凍結速度と凍土中の温度勾配の関数となる経験式(3)を用いる方がより正確であることがわかった。

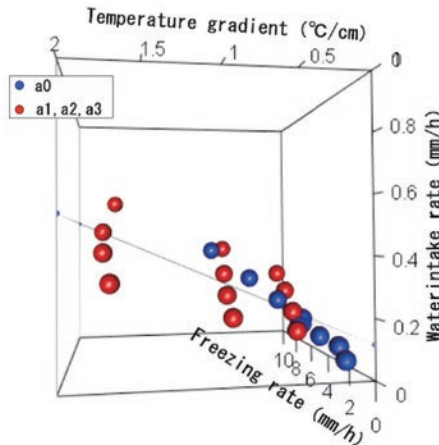


図28：式(1)から計算した平面から見た、計算結果とCase Aの実験結果との比較

Figure 28: Comparison of the calculated values by equation (1) with data of Case A seen from the side of the surface calculated by equation (1)

5.2 フローズンフリッジ中の動水抵抗が律速している凍上モデル

この凍上モデルと本実験結果との比較において、フローズンフリッジ中の温度分布は、図8に示した測定値により直線で近似した。図9に示したように、実験中、凍結の初期段階を除いて、凍上速度、吸水速度がほぼ一定であるこ

とから、フローズンフリッジ中の水の流れは、定常的であると考えられる。また、吸水速度は、凍結が進んで、未凍土部分の長さが変化しても、ほぼ一定であることから未凍土部分の動水抵抗は小さく、図3に示す、 P_p の値は、大気圧に近いと考えられる。また、式(4)で規定される間隙水が生ずる温度は、間隙径の平均を $1\mu\text{m}$ とし、 T_p の値は、 -0.05°C と仮定した。

式(9)で示される、不凍水の温度変化に関して、Case Aの試料1に関しては、藤ノ森粘土の測定結果をもとに、 b の値を、 -0.5 とし、図3の z_p の間隙水が生ずる温度で、飽和体積含水率に等しいと仮定した。この仮定をもとに、以下の計算で、フローズンフリッジ中の不凍水量は、下記の式(25)を用いた。

$$\theta_u = 17.3(T_m - T)^{-0.5} \quad (25)$$

O'Neillらにより提案された凍上モデルでは、この透水係数が式(8)で示す不凍水分量(θ_u)の関数として表されている。式(8)および式(25)を用いて計算したCase Aの試料1の凍土中の透水係数を式(26)に示す。

$$K(T) = 5 \times 10^{-14} (T_m - T)^{-3.5} \quad (26)$$

この式において、 -1°C の透水係数は、 $5 \times 10^{-14} \text{m/s}$ であり、 -0.1°C の透水係数は、 $1.6 \times 10^{-10} \text{m/s}$ であり、図4の測定値に対応した関係式になっていると考えられる。

次に、以上の仮定をもとに、フローズンフリッジ中の間隙水圧分布を求める。式(26)の -1°C の透水係数を K_1 、温度の指数を $-\alpha$ とし、式(27)の形で表す。

$$K(T) = K_1 (T_m - T)^{-\alpha} \quad (27)$$

図3に示したように、 0°C 面を $z=0$ 、間隙水の発生位置を z_p 、アイスレンズの発生位置を z_s とする。また、 0°C 面を T_m 、間隙水の発生位置の温度を T_p 、アイスレンズ析出面の温度を T_s とする。アイスレンズの析出面の間隙水圧は、式(6)を用い、また間隙水の発生位置の間隙水圧を p_p とする。

フローズンフリッジ中の温度勾配を G_f とすれば、温度と座標 z の間には、以下の関係がある。

$$T_m - T = G_f z \quad (28)$$

式(27)と式(28)から次式が得られる。

$$K(T) = K_1 (G_f z)^{-\alpha} \quad (29)$$

フローズンフリッジ中の水の流れは、式(30)のダルシー則に従うとする。

$$V = -K(T) \frac{dp}{dz} \quad (30)$$

式(30)に、式(29)式に代入して z_p から z_s の間で積分を行うことにより、フローズンフリッジ中の流速を、アイスレンズの析出面温度(T_s)と、アイスレンズ近傍の間隙水圧

(P_d), 間隙水の発生位置の間隙水圧 (P_p) を用いて, 以下の式 (31) で表すことができる.

$$V = (\alpha + 1)G_f K_1 (T_p - T_s)^{-(\alpha+1)} (P_p - P_{cl}) \quad (31)$$

式 (29) の透水係数の条件を用い, 様々な, 凍結速度および温度勾配の条件で, 式 (31) によりフローズンフリンジ中の流速の計算を行い, 実測結果と比較したものを図 29 に示す.

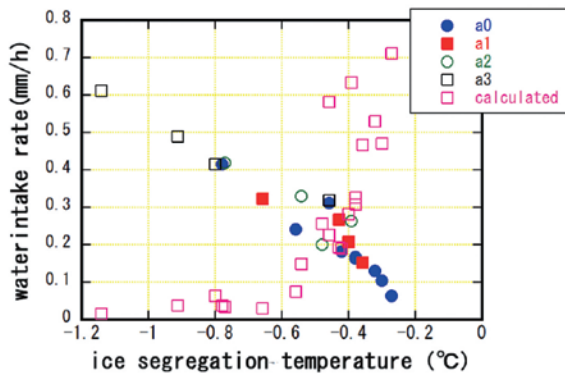


図29: Case Aの氷晶析出面温度と吸水速度の関係の測定値と式(30)の計算結果

Figure 29: Comparison between the calculated results by equation (28) and the measured water intake rate of Case A

図において, フローズンフリンジ中の流速は, 氷晶析出面温度の低下と共に減少する結果となっている. これは, 式 (6) に示されているように, 間隙水の吸引の駆動力となっているアイスレンズ近傍の間隙水圧が, 温度の低下と共に, 1次の関数で増加するのに対し, 式 (29) で示す透水係数の項が, より高次の関数となっており早く低下するためと考えられる. 式 (29) の関数において, α の値がより小さい値になったとしても, 同様の結果が得られると考えられる. また, CaseB, CaseCにおける計算でも同様の結果が得られ, 本凍上モデルでは, 実験結果を説明できないことが分かった.

5.3 アイスレンズ近傍の水膜の動水抵抗が律速している凍上モデル

Styleら (2012) は, フローズンフリンジ中に間隙水は無く, アイスレンズと土粒子との間の非常に狭い水膜部分での, 水分移動がアイスレンズの成長速度を律速しているという凍上モデルを提案している. 式 (12) において, 分母の第1項は, 未凍結部分の動水抵抗の影響である. この部分は, 図9に見られるように, 未凍土中の長さが, 変化しても実験初期を除いて, 吸水速度がほぼ一定になることから, この部分の項は, 第2項に比べ小さいと考えられるが, ここでは, 未凍土端面からアイスレンズ成長面までの距離 h は,

未凍土部分の長さが, 試料長の長さの半分の2.5cmとして計算を行った. また飽和透水係数 K_0 は, 表1の値を用いた. 水の粘性係数 μ は, Styleらの論文で使われている $1.7 \times 10^{-3} \text{ kg/m/s}$ の値を用いた. p_h は, 未凍土端面の間隙水圧で, ここでは大気圧に等しいとする. ϕ の空隙率は, 表1から0.7とする. 平板土粒子の半径 R は, $1 \mu\text{m}$ とした. d は式 (10) の関数で求めた. 図5の土粒子と水の間の水膜の粘性係数 μ_p は, Styleらの論文で使用されている値を用いた.

式 (12) を用いて, アイスレンズへの流速の計算を行い, 実測結果と比較したものを図30に示す.

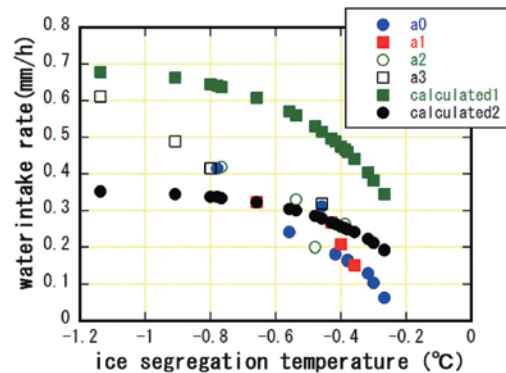


図30: Case Aの氷晶析出面温度と吸水速度の関係の測定値と式(12)の計算結果

Figure 30: Comparison between the calculated results by equation (12) and the measured water intake rate of Case A

図において計算結果1は, 水膜の粘性係数を, Styleらの論文で使われているように, 水の粘性係数の41倍として計算したものである. 計算結果2は, 水膜の粘性係数をさらに2倍にした計算結果である. この計算結果から, 吸水速度は, 水膜の粘性係数により大きく変化することが分かる. 氷晶析出面の温度の低下と共に, 吸水速度が増加する傾向は, 実験結果と合っているが, 温度の高い部分では, 実験結果と大きく異なること, また, 温度の低下による吸水速度の変化が, 実験結果と異なるなど, この凍上モデルでも, 本実験結果を説明できないことが分かった.

5.4 アイスレンズ近傍のカイナティック過程が律速している凍上モデル

Kuroda (1985) は, 結晶成長の駆動力が, アイスレンズと近傍の水膜の化学ポテンシャル差であり, この差が, アイスレンズの成長速度を律速していると考えている. ここでは, 式 (17) を用いて, アイスレンズへの吸水速度を計算し, 実測結果と比較を行った. 式 (17) において, 次の数値を用いた. $L/T_m = 3.7 \times 10^{-16} \text{ J/K}$, 氷1分子当たりの容積 $v_1 = 3.26 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, 原子間距離 $a = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, ボルツマン定数

$k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$. アイスレンズ近くの透水係数は, Kuroda (1985) の論文で使われているHoriguchiらの測定値を用いた $K_f=1 \times 10^{12} \text{ m}^2/\text{Js}$. 土粒子の半径 R は $1 \mu\text{m}$, また, 上載荷重 P_0 は, Case A, Case Bでは, 0.12 MPa , Case Cでは, 0.24 MPa とした. アイスレンズ近傍の水膜の自己拡散係数に関しては, Case Aの実験a11の吸水速度が, この凍上モデルの計算値に一致する形で求めたものを使った ($D=5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$). この値は, 自由水の値 ($2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) (Gillen, 1972) より6オーダー小さく, Mizunoら (1986) のNMRによる -1.5°C の疑似液体膜の測定結果 ($3.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$) より2オーダー小さくなっている.

式(17)を用いて, 様々な, 凍結速度および温度勾配の条件で, アイスレンズへの流速の計算を行い, Case Aの実測結果と比較したものを図31に示す.

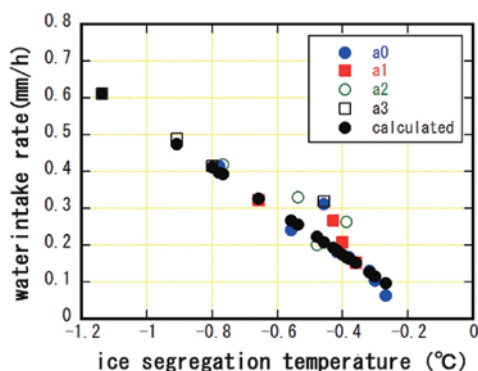


図31: Case Aの氷晶析出面温度と吸水速度の関係の測定値と計算結果

Figure 31: Comparison between the calculated results by equation (17) and the measured water intake rate of Case A

図において, 計算結果は氷晶析出温度が, 低下するにつれて, ほぼ直線的に増加していき, 実験結果と良く対応しているのが分かる. また, 式(17)において, 分母の第2項の未凍土部分の動水抵抗の影響は, 第1項の水膜の凍結過程の寄与より2オーダーほど小さいことが分かった.

式(17)を用いて, 様々な凍結速度および温度勾配の条件で, アイスレンズへの流速の計算を行い, Case Bの実測結果と比較したものを図32に示す.

図において, 計算結果は氷晶析出温度が, 低下するにつれて, ほぼ線形に増加しているのが分かる. 氷晶析出温度が低い部分では, 吸水速度の実測値が小さくなっているが, 変化傾向は, 実験結果と良く対応しているのが分かる.

式(17)を用いて, 様々な凍結速度および温度勾配の条件で, アイスレンズへの流速の計算を行いCase Cの実測結果と比較したものを図33に示す.

図において, 計算結果は氷晶析出温度が, 低下するにつ

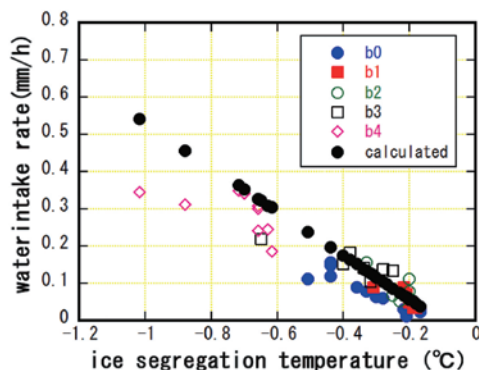


図32 Case Bの氷晶析出面温度と吸水速度の関係の測定値と計算結果

Figure 32 Comparison between the calculated results by equation (17) and the measured water intake rate of Case B

れて, ほぼ線形に増加しているのが分かる. 測定値全体で吸水速度の実測値が小さくなっているが, 変化傾向は, 実験結果と良く対応しているのが分かる.

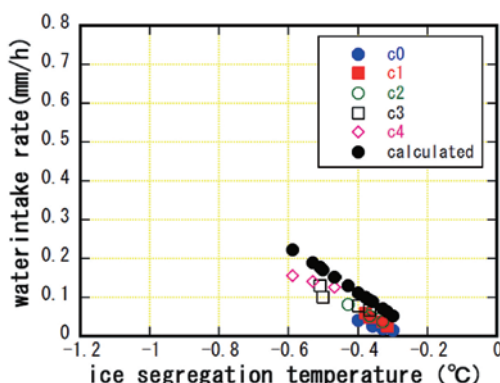


図33 Case Cの氷晶析出面温度と吸水速度の関係の測定値と計算結果

Figure 33 Comparison between the calculated results by equation (17) and the measured water intake rate of Case C

6. 考察

6.1 フローズンフリッジ中の間隙水の存在

フローズンフリッジ中の間隙水が存在に関しては, Watanabeら (2000) は, ガラスビーズ試料を用いた凍上実験を行い, ラマン分光装置を用いてアイスレンズ近傍の状況を調べた結果, フローズンフリッジと呼ばれる領域に間隙水は存在していないとした. 一方, Andersonら (2012) は, 酸化アルミナの粉末試料を用いた凍上実験を行い, フローズンフリッジ中の状態変化から, この領域に間隙水は存在していると結論づけている. Peppinら (2013) は, これまでの実験結果からは, フローズンフリッジ中の間隙水の存在の有無は結論付けることができず, 試料の種類, 凍結速度などの条件により, フローズンフリッジ中の状況が変わる

のではないかとしている。

本実験では、サーマルショックにより、下面の温度を下げ、凍結潜熱を確認した後実験を開始している。図14の実験初期の凍上量、吸水による凍上量を見ると、実験開始後2時間が経過するまで、試料からの排水が確認されている。他の実験でも同様な排水が確認されることから、本実験では、フローゼンフリンジ中に間隙水が存在すると考えられる。また、図9から、凍上量から計算した、アイスレンズへ流れる水分量 (W_1)、試料へ吸水される水分量 (W_2) を計算することができる。ここで、凍上が、アイスレンズの成長によるものであり、フローゼンフリンジ中の間隙水の凍結が凍上に寄与していないと仮定すると、 W_1 と W_2 の差が、試料全体が凍結する際のフローゼンフリンジ中の間隙水の生成による体積膨張のための排水量と考えることができる。そこで、単位長さ凍結面が進行した時のフローゼンフリンジからの排水量の平均値 (W_{out}) を、図9の、凍結面が試料上面に到達した時の W_1 、 W_2 (それぞれの単位はmm) を、試料長 (L , mm) で割ることにより式(32)で求めた。

$$W_{out} = (W_1 - W_2) / L \quad (32)$$

また単位体積の水が凍結した際の、体積膨張により元の体積より増加する体積割合を考慮し、フローゼンフリンジの平均の含水率 (ϕ_{ice}) は、水の密度を ρ_w 、氷の密度を ρ_i とすると、式(33)で求めることができる。

$$\phi_{ice} = W_{out} \times \rho_w / (\rho_w - \rho_i) \times 100 \quad (33)$$

以上の方法で、Case A, B, Cの実験結果をもとに求めたフローゼンフリンジ中の平均の体積含水率とフローゼンフリンジの平均温度との関係を図34に示す。

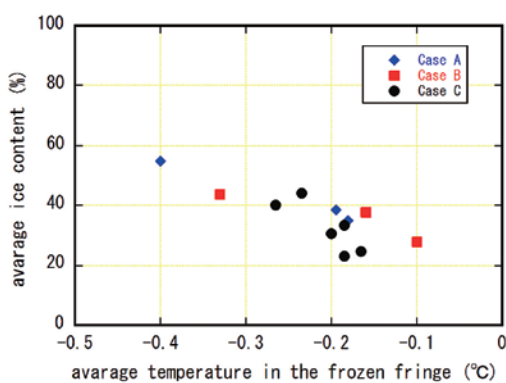


図34 フローゼンフリンジ中の平均含水率とフローゼンフリンジの平均温度の関係
Figure 34 Relationship between average ice content and average temperature in the frozen fringe zone

図から、フローゼンフリンジ中の平均の体積含水率は、温度の低下と共に、徐々に増加しているのが分かる。ここで、Case Aは、粘土試料、Case B, Case Cは、シルトローム

試料であり、土質が異なっているが、含水率に大きな違いは見られなかった。

また、Case A試料の、飽和体積含水率は、70.7%であり、Case B, Case Cの飽和体積含水率は、55.0%であるので、フローゼンフリンジ中の平均の不凍水量を、飽和体積含水率からフローゼンフリンジ中の平均含水率を差し引き求めたものを図35に示す。不凍水量は、フローゼンフリンジ平均温度の低下と共に、徐々に低下していくが、温度の低下と共に、急激に低下する形にはなっていないことが分かる。

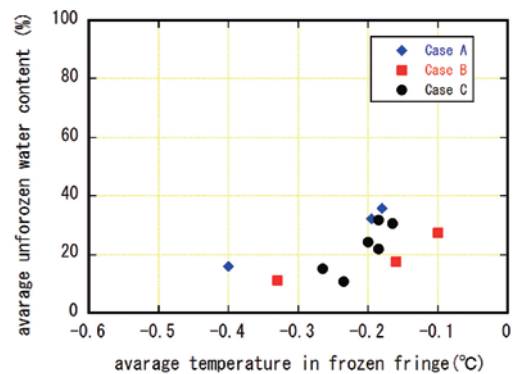


図35 フローゼンフリンジ中の平均不凍水含水率とフローゼンフリンジの平均温度の関係
Figure 35 Relationship between average unfrozen water content and average temperature in the frozen fringe zone

Watanabeらの実験では、フローゼンフリンジ中に間隙水がないことを確認しているが、アイスレンズ成長面への吸水速度と氷晶析出面温度との間には、本論文の実験結果と同様に、線形な関係が得られている。

以上の結果をもとに、フローゼンフリンジ中に間隙水がある場合でも、無い場合でも、アイスレンズの成長速度は、アイスレンズと土粒子間の水膜近傍でのカイナティック過程、すなわち水膜による間隙水の吸引と水膜の凍結過程により律速されていると考えるのが妥当であると結論付けることができる。本実験では、フローゼンフリンジ中の間隙水の存在のための透水係数の低下による動水抵抗の影響が小さく、アイスレンズ成長速度の律速過程とはなっていないと考えられる。

表1に示したようにCase Aの試料1は、細粒度で粘土成分が多く、比表面積も $136.2\text{m}^2/\text{g}$ と大きく、一方Case B, Case Cの試料2は、砂質土でシルト分が多く、比表面積も $15.6\text{m}^2/\text{g}$ と、試料1ほど大きくはない。しかし、図18、図23、図26に見られるように、アイスレンズの成長面での氷晶析出面温度と吸水速度の関係は、大きくは異なっていない。この結果も、複雑な土の物性値が入らない、式(17)により、アイスレンズ成長面での吸水速度が求まるとい

うシンプルな凍上モデルの妥当性を示唆するものと考えられる。

6.2 吸水速度の荷重による影響

Ishizakiら(1985)は、X線を用いた凍上実験を行い、試料のX線写真から、土の凍結中に発生するアイスレンズ成長面の位置を求め、氷晶析出面温度と吸水速度の関係を求めた。

実験試料は、試料2を攪乱状態で準備し、先行圧密荷重3MPaで圧密し、実験荷重は0.5MPaとした。試料直径は120mm、高さは97mmの円柱試料である。実験Case D (d1)は、まず、試料上面温度を4℃、試料下面温度を-5℃に設定し、試料中央部にアイスレンズを成長させ、その後、試料上面温度を、2℃～7℃の範囲で変化させ、氷晶析出面温度を変化させ氷晶析出面温度とアイスレンズ成長面への吸水速度との関係をもとめた。

実験Case E (e1)は、試料上面温度を10℃、試料下面温度を-10℃に設定し、試料中央部にアイスレンズを成長させ、アイスレンズ成長面の温度と吸水速度の関係を求めた。実験結果を図36に示す。

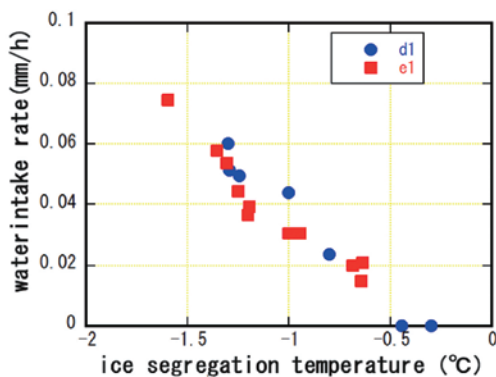


図36 実験Case D, 実験Case Eの氷晶析出面温度と吸水速度の関係の測定値

Figure 36 Relationship between water intake rate to the ice lens and ice segregation temperature in Case D, E

図から土試料の凍結に関する温度環境の変化は実験Case Dと実験Case Eでは異なるが、実験結果が良く対応しているのが分かる。

また、5.4で使用した物性値を用い、式(17)により求めた吸水速度と氷晶析出面温度の計算値と比較したものを、図37に示す。

図から、式(17)により計算した吸水速度がゼロになる氷晶析出面温度は、-0.44℃になるが、これは実験結果に対応している。一方、式(17)により求めた吸水速度の計算結果は測定値の8倍程度になっているのが分かる。

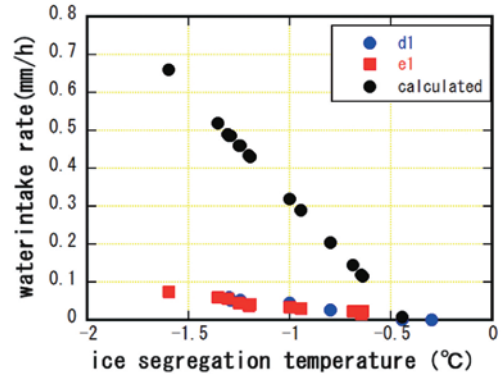


図37 実験Case D, 実験Case Eの氷晶析出面温度と吸水速度の関係の測定値

Figure 37 Measured and calculated water intake rate to the ice lens and ice segregation temperature in Case D, E

Takashiら(1974)は、凍上速度が荷重の値に反比例して小さくなる経験式を示している。また、Konradら(1989)は荷重の指数関数として減少する経験式を示している。式(17)は、この荷重増加による吸水速度の減少の効果を取り込んでいないと考えられる。ここでは、高志らの経験式に基づきCase Aとの荷重の比(0.5MPa/0.12MPa)の逆数を計算結果にかけたものを計算結果補正1とし、荷重の比の2倍の値の逆数を計算結果にかけたものを計算結果補正2として計算した結果を図38に示す。

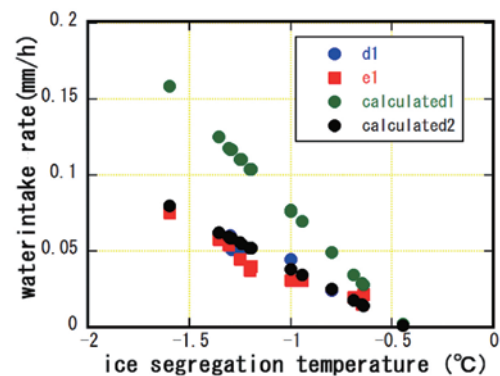


図38 実験Case D, 実験Case Eの氷晶析出面温度と吸水速度の関係の測定値

Figure 38 Measured and modified calculated water intake rate to the ice lens and ice segregation temperature in Case D, E

図から、荷重 P_0 の2倍の値の逆数を計算結果にかけた計算結果補正2と実験結果が対応することが分かった。

Case B, Case Cの土試料と、Case D, Case Eの土試料は同じ種類のものであるが、前者が不攪乱土、後者が攪乱土であり土の構造も違うので、吸水速度には、他の要素が影響している可能性がある。今後、同じ構造の土試料を用いて、吸水速度に対する荷重の影響は詳細に検討する必要がある。

あると考えられる。また、式 (17) によるKuroda (1985) の凍上モデルでは、荷重の影響に関するメカニズムの取り込みが不十分であると考えられる。

7. まとめ

現在までに凍上現象を説明する凍上理論、凍上モデルは多くの研究者により提案されている。しかし、これらの凍上理論、凍上モデルの妥当性を評価する実験データは少なく、どの凍上モデルが正しいのかまだ研究者の間で、統一的な理解はないのが現状である。ここでは、地盤工学で対象としている地盤凍結工法の現場と液化天然ガス貯蔵タンク建設現場の不攪乱の土試料を用いた凍上実験結果と凍上モデルの比較を行い、この様な対象の地盤凍結で、どの凍上モデルが妥当であるか検討を行った。

凍結速度、凍土中の温度勾配を独立に設定できる凍上実験のデータを、さらに詳細に検討し、提案されている凍上モデルの予測結果と比較することにより凍上モデルの妥当性を評価した。検討結果から、アイスレンズの成長速度の律速が、フローズンフリッジ中や、アイスレンズ近傍の水膜の動水抵抗によるとするモデルでは、実験結果をうまく説明できず、アイスレンズと近傍の水の化学ポテンシャル差により律速されているという凍上モデルでは、計算結果と実測結果が良く対応することが分かった。ただ、この凍上モデルは、吸水速度に対する上載荷重の影響を十分に説明できてはいない。また、氷晶析出面温度と凍結速度、温度勾配の関係に関しても十分な理論付けができていない状況である。凍上現象のメカニズムを明らかにするには、これらの点の研究が必要と考える。今後の結晶成長に関する新たな実験、理論に関する研究の進展を期待したい。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費 (22H00742) により支弁された。ここに感謝の意を表します。

参考文献

Anderson, A. M., Worster, M. G.: Periodic ice banding in freezing colloidal dispersions. *Langmuir* 28 (48), pp. 16512–16523. 2012.

Burt, T.P., Williams, P. J. 1974. Measurement of hydraulic conductivity of frozen soils, *Can. Geotech. Journal*, vol. 11, pp. 647-650.

Gillen, K. T., 1972. *J. Chem. Phys.* Vol. 57, 5117p.

Hillel D., 1980. *Applications of Soil Physics*, Academic Press, 270p.

Hardy S. C., 1977, A grain boundary groove measurement of the surface tension between ice and water, *Philosophical Magazine* 35(2), pp. 471-484.

Hiroi, M., T. Mizusaki, T. Tsuneto, A. Hirai, K. Eguchi, 1989. Frost heave phenomena of 4He on porous glasses, *Phys. Rev. B* 40, 6581.

Horiguchi, K., Miller, R. D., 1980. Hydraulic conductivity function of frozen materials, *Proc. 4th Int. Conf. on Permafrost, Alaska*, pp. 504-508.

Ishizaki, T., Yoneyama, K., Nishio, N 1985. X-ray technique for observation of ice lens growth in partially frozen saturated soil, *Cold Regions Science and Technology*, 11, pp. 213-222.

Ishizaki, T. and Nishio, N., 1985. Experimental Study of final ice lens growth in partially frozen saturated soil, *Proc. of Fourth International Symposium on Ground Freezing, Sapporo*, pp. 71-78.

Ishizaki, T., 1994. Temperature dependence of unfrozen water film thickness in frozen soils, *Seppyo*, vol.56-1, pp. 3-9.

Ishizaki, T., 2023. Proposal of frost heave rate prediction formula using freezing rate and temperature gradient in ground freezing, *Japanese Geotechnical Journal*, vol.18, No.2 pp.139-150.

Ishizaki, T and Nishimura, S., 2025. Evaluation of frost heave model using measured values of temperature and water intake rate near the freezing front, *Soils and Foundations* 65, 101570.

Japanese Geotechnical Society, 2020. Frost heave test method of soil for prediction of frost heave, JGS0171-2020.

Konrad, J. M., 1989. Influence of overconsolidation on the freezing characteristics of a clayey silt, *Vol. 26*, pp. 9-21.

Kuroda, T., 1985. Theoretical study of frost heave – Kinetic process at a water layer between ice lens and soil particles-, *Low Temperature Science, Ser. A*, 44, pp. 183-189.

Mizuno, Y., Hanafusa, N., 1986. Dynamical properties of ice surfaces studied by Nuclear Magnetic Resonance, *Low Temperature Science, Ser. A*, vol. 45, pp. 1-10.

O'Neill, K., Miller, R. D., 1985. Exploration of a rigid ice model of frost heave. *Water Resour. Res.* 21 (3), pp. 281–296.

Ozawa, H., Kinoshita, S., 1989. Segregated ice growth on a microporous filter, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 132, no. 1, pp. 113-124.

Peppin, S. L., Style, W. R., 2013. The physics of frost heave and

- ice-lens growth, *Vadose Zone Journal*, pp.1-12.
- Style W. R., Peppin S. L. Stephen; The kinetics of ice-lens growth in porous media, *J. Fluid Mech.* Vol. 692, pp. 482-498, 2012.
- Taber S., 1930. The mechanics of frost heaving, *Journal of Geology*, Vol. 38, No. 4, pp. 303-317.
- Takashi, T., Masuda, M. and Yamamoto, H., 1974. Experimental study on the influence of freezing rate upon frost heave ratio of soil under constant effective stress. *Seppyo*, vol. 36-2, pp. 49-68.
- Takashi, T., Ohrai, T., Yamamoto, H., Okamoto, J., 1979. Upper limit of heaving pressure obtained by observing pore water pressure under partially freezing, vol. 41-4, pp. 228-238.
- Takashi, T., Ohrai, T., Yamamoto, H. and Okamoto, J., 1983. An experiment on growth-fusion and migration of ice lenses in partially frozen soil, *Seppyo*, vol. 45-4, pp. 189-196.
- Watanabe, K., Mizoguchi, M.: Ice configuration near a growing ice lens in a freezing porous medium consisting of micro glass particles, *Journal of Crystal Growth*, vo. 213, pp. 135-140, 2000.

氷結晶表面での単位渦巻きステップの挙動と 成長カイネティクス

佐崎 元¹⁾, 猪股 将弘¹⁾, 宮本 玄樹¹⁾, 村田 憲一郎¹⁾, 長嶋 剣¹⁾

2025 年 10 月 13 日受付, 2025 年 11 月 5 日受理

氷は地球上で極めて大量に存在し, その成長は様々な自然現象を支配する. そのため, 特に氷結晶の成長カイネティクスを明らかにしようとするさまざまな研究がこれまで行われてきた. しかしこれまでは, 氷結晶の大きさの経時変化を計測するのみであったため, どの成長素過程のカイネティクスがどう変化するかは不明のままであった. しかし, 我々と株式会社オリンパスエンジニアリングが共同で開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡に, その性能を極限まで引き出すべくさらに改良を加えることで, 過飽和水蒸気中で成長させた氷結晶(雪結晶と同じ)の表面で, 単位ステップ(結晶表面に遍在する分子層の端)を直接観察できるようになった. 本稿では, 過飽和水蒸気中で成長する氷結晶が持つ2つのファセット面(ベールサル面およびプリズム面: 図1参照)上で, 渦巻き成長ステップ(らせん転移により引き起こされる単位ステップ)の挙動や成長カイネティクスがどのように異なるかについて解説する.

Behavior and growth kinetics of elementary spiral steps on ice crystal surfaces

Gen Sasaki¹, Masahiro Inomata¹, Genki Miyamoto¹, Ken-ichiro Murata¹, Ken Nagashima¹

Due to the abundance of ice on the Earth's surface, the growth of ice plays a crucially important role in various natural phenomena. Hence, numerous studies have been conducted to elucidate the growth kinetics of ice crystals. However, only the time course of the size of ice crystals could be measured so far, and it has remained unclear which elementary processes govern the growth kinetics. To address this issue, we improved a laser confocal microscope combined with a differential interference microscope (LCM-DIM), which was developed by us and Olympus Engineering Co., Ltd. By using this LCM-DIM, we succeeded in directly visualizing elementary steps (the growing ends of ubiquitous molecular layers with the minimum height) of ice crystals and their dynamic behavior at air-ice interfaces. In this review, we explain how the behavior and growth kinetics of spiral growth steps (elementary steps induced by screw dislocations) differ between the two facets (basal faces and prism faces: see Fig. 1) of ice crystals growing in supersaturated water vapor.

キーワード: 雪結晶, 気相成長, 単位渦巻きステップ, 光学その場観察, 成長カイネティクス
snow crystals, vapor growth, elementary spiral steps, in-situ optical observation, growth kinetics

連絡先
佐崎 元
北海道大学低温科学研究所 相転移ダイナミクス研究グループ
〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目
Tel: 011-706-6880, Fax: 011-706-6880
Email: sazaki@lowtem.hokudai.ac.jp

1) 北海道大学低温科学研究所
Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University,
Sapporo, Japan

1. はじめに

水は地球上で極めて大量に存在するため、その成長は地球の寒冷圏で起こる様々な自然現象を支配する。例えば、スコールと呼ばれる熱帯地方での降雨を除くと、地球上での全ての降雨は上空で成長した氷結晶（雪）が地表付近で融けることで生成される。また、寒冷圏での積雪量は海洋の水位を左右する。そのため、気相から成長する氷結晶の成長カインेटクスを分子レベルで明らかにすることは、降雨量の正確な見積もりや海面上昇の予測など、幅広い分野で極めて重要である。

そのため、これまで気相から成長する氷結晶の成長カインेटクスを明らかにしようとするさまざまな研究が行われてきた (Hobbs, 1974)。しかし、これまでは氷結晶の大きさの経時変化を通常の光学顕微鏡を用いて計測するのみであり、どのような成長素過程が氷結晶の成長をどのように支配するかを明らかにすることは長らく技術的に困難であった。その原因は、結晶表面を高分解能で観察するために通常用いられる様々な顕微鏡の利用が、融点直下の氷結晶表面では極めて困難なことにある。例えば、電子顕微鏡は、1気圧の大気中では電子線を飛ばせないため、動作しない。また、カンチレバーと呼ばれる微小な針で試料表面を走査し、試料とカンチレバーの間に生じる原子間力を計測・調整することで、試料表面の微小構造を観察する原子間力顕微鏡も結晶の表面観察にはよく用いられる。しかし、氷結晶は融点直下では表面融解し、擬似液体層(固体と液体の中間の性質を有する層)が生成する。この擬似液体層がカンチレバーの横方向への走査を困難にするため、原子間力顕微鏡の利用も困難である。そのため、氷結晶表面の単位ステップ(結晶表面に遍在する分子層の端: 氷結晶の場合には0.4 nm高さ)の可視化は長らく不可能とされてきた。

このような状況を打開するためには、試料表面に完全に非接触・非破壊であり、環境を問わない光学顕微鏡の高さ方向の検出感度を極限まで向上させる必要がある。そこで、我々と株式会社オリンパスエンジニアリングが2004年に共同で開発したレーザー共焦点微分干渉顕微鏡(LCM-DIM) (Sazaki et al., 2004) に、その性能を極限まで引き出すべくさらに改良を加えた。その結果、過飽和水蒸気中で成長させた氷結晶(雪結晶と同じ)の表面で、単位ステップを直接観察できるようになった (Sazaki et al., 2010)。これにより、氷結晶表面上の単位ステップの挙動やその成長カインेटクスをようやく研究することが可能となった。本稿では、気相成長する氷結晶が持つ2

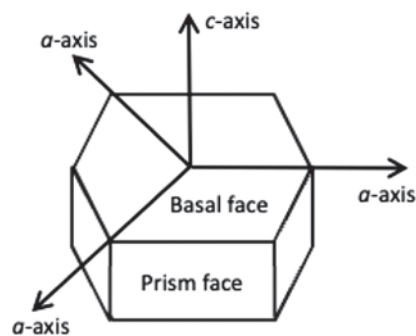


図1: 過飽和な水蒸気中で成長する氷 I_h 結晶は、ベーサル面およびプリズム面と呼ばれる2種類の平坦面(ファセット面)からなる。

Figure 1: An ice I_h crystal grown in supersaturated water vapor consists of two kinds of flat faces (facets) known as basal faces and prism faces.

種類の平坦面(ファセット面)、ベーサル面 (Inomata et al., 2018)およびプリズム面(Miyamoto et al., 2022) (図1)の上では、渦巻き成長ステップの挙動や成長カインेटクスがどのように異なるかについて解説する。

2. 実験

気相中で成長する氷結晶表面を、さまざまな水蒸気圧および温度下でその場観察するためのチャンバーの模式図を図2に示す。観察チャンバーは上部および下部の2つの銅板からできており、それらの温度 T および T_{bottom} は、ペルチエ素子を用いて独立に制御できる。上部銅板の下部中央には、氷結晶を不均一核形成させるための基板結晶を、熱伝導グリースを用いて貼り付けてある。氷結晶のベーサル面を観察する際にはAgI結晶を、そしてプリズム面を観察する際にはCdSe結晶を基板として用いた。下部の銅板上には、観察用氷結晶に水蒸気を供給するための氷結晶を成長させた。水蒸気供給用氷結晶の体積は、観察用氷結晶の体積に比べて十分に大きいため、観察チャンバー内部の水蒸気圧 P^o は下部銅板の温度 T_{bottom} によって制御できる。また、観察用氷結晶の平衡水蒸気圧 P_e は上部銅板の温度 T によって決定される。そのため、チャンバー内部の水蒸気の過飽和度 σ は、 $\sigma=(P^o-P_e)/P_e$ とわかる。

観察用の氷結晶は、基板結晶上で以下の手順で成長させた。まず、上部および下部の銅板の温度をそれぞれ $T=20.0$ °C、 $T_{\text{bottom}}=-15.0$ °Cにセットし、チャンバー内部を1気圧の窒素ガスで満たした。次に、上部および下部の銅板の温度をそれぞれ $T=-15.0$ °C、 $T_{\text{bottom}}=-13.0$ °Cとし、基板結晶上に観察用の氷結晶を核形成・成長させた。その後、観察

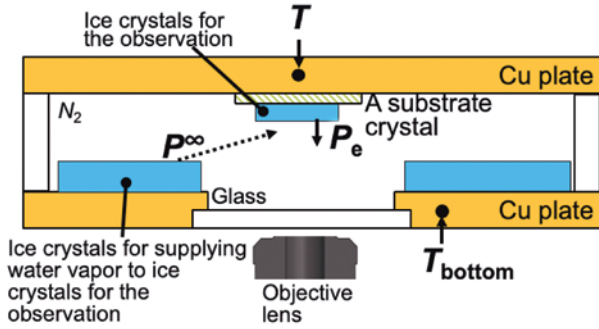


図2：観察チャンバーの断面図 (Inomata et al., 2018). 上部銅板の下部中央には水結晶を核形成させるための基板結晶（ベーサル面の場合にはAgI, プリズム面の場合にはCdSe）が貼り付けられている。下部銅板には観察結晶に水蒸気を供給するための水結晶が配置されている。

Figure 2: A schematic illustration of our observation chamber (Inomata et al., 2018). On a center of an upper Cu plate, a substrate crystal (AgI for basal faces and CdSe for prism faces) were attached. On a lower Cu plate, ice crystals were grown to supply water vapor to ice crystals for the observation.

用水結晶の幅と高さが約数100 μm になるまで, $T=-15.0\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{bottom}}=-14.0\text{ }^\circ\text{C}$ で水結晶を成長させた。

気相成長では, 過飽和度が十分に小さい場合には, 結晶表面上でのステップの前進速度 V_{step} は, 以下のように表される: (Chernov, 1984; Markov, 1995)

$$V_{\text{step}} = \beta \frac{P_{\text{surf}} - P_e}{P_e} \approx \beta \frac{P^\infty - P_e}{P_e} = \beta \sigma \quad (1)$$

P_{surf} は観察用水結晶表面での水蒸気圧を示す。また, β はステップカイネティック係数と呼ばれ, その条件でのステップ前進速度を特徴づける。 P^∞ と P_e の値は $\pm 0.5\text{ Pa}$ の精度で制御できるため, 水蒸気の過飽和度 σ は ± 0.001 の精度で決定できる。そして, $T=-25.0\text{ }^\circ\text{C}$ から $-2.0\text{ }^\circ\text{C}$ の幅広い温度下で, ベーサル面およびプリズム面上での単位渦巻きステップの前進速度 V_{step} を計測し, V_{step} の σ 依存性から β を決定した。

なお, 気相から結晶が成長する際には, 結晶の成長は次の4つの素過程からなる: 1) 結晶を構成する分子(原子)の気相から結晶表面への体積拡散過程, 2) 結晶表面での吸着分子(原子)のステップ上のキンクへの表面拡散過程, 3) キンクでの吸着分子(原子)の取り込み過程, および4) キンクでの潜熱の吐き出し過程。これら4つの素過程は直列につながっている。気相からの結晶成長では, 潜熱の発生が潜熱の拡散よりも遅いため, 4)の過程は無視できる。 β は V_{step} vs. σ プロットの $\sigma=0$ における傾きであるため, 主に2)および(もしくは)3)の素過程の速度を表している (Chernov, 1984; Markov, 1995)。

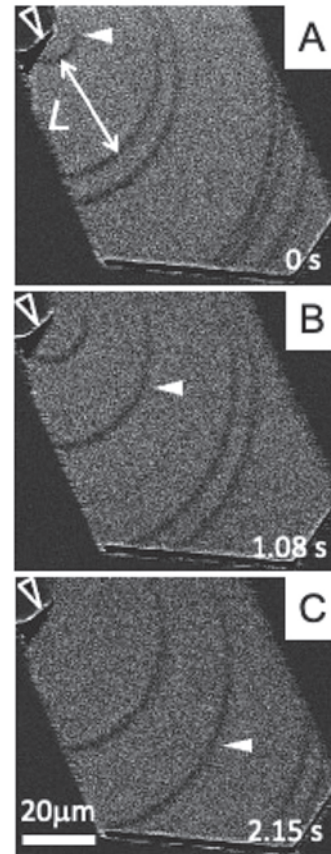


図3：水結晶ベーサル面上での単位渦巻きステップの挙動を示すLCM-DIM像 ($T=-15.0\text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma=0.18$) (Inomata et al., 2018). 黒矢印頭はらせん転位の露頭点を, そして白矢印頭は同一の単位渦巻きステップを示す。らせん転位の露頭点が結晶のエッジに存在すること, およびとなりあった渦巻きステップの間隔(L)が大きくなばらつきを示すことがわかる。

Figure 3: LCM-DIM images of elementary spiral steps on an ice basal face at $T=-15.0\text{ }^\circ\text{C}$ and $\sigma=0.18$ (Inomata et al., 2018). Black and white arrowheads respectively show an outcrop of a screw dislocation and an identical elementary spiral step. Outcrops of screw dislocations are always located at edges of basal faces. A distance L between adjacent spiral steps exhibits large variations.

3. 結果と考察

3.1 ベーサル面およびプリズム面上での単位渦巻きステップの挙動

過飽和な水蒸気中で成長する水結晶のベーサル面を観察した一例を図3に示す。図中の白矢印頭は, 同一のステップを示す。ベーサル面の左上から同心円状のステップが次々と現れては, 右下方向に向けて成長していくことがわかる。図3に示した例のように, 観察した全てのベーサル面で, 同心円上のステップは常にエッジ部分から生成した。この結果は, ベーサル面ではらせん転位の露頭点(黒矢印頭)が常に結晶面のエッジ部分に存在することを示す。この現象は, ベーサル面上では積層欠陥エネルギー

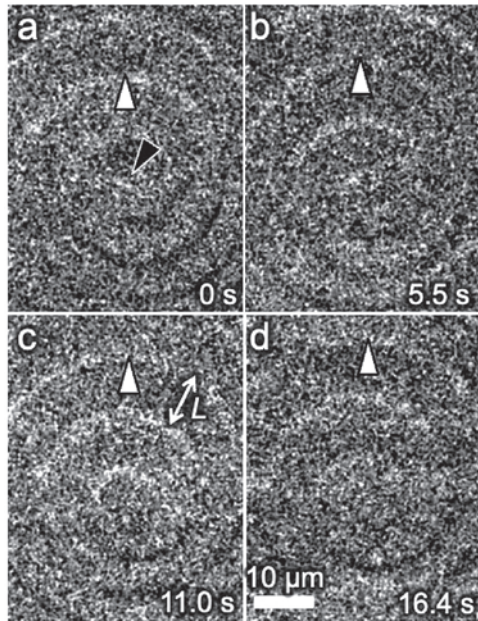


図4：氷結晶プリズム面上での単位渦巻きステップの挙動を示すLCM-DIM像 ($T=-6.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma=0.02$) (Miyamoto et al., 2022). 黒矢印頭はらせん転移の露頭点を、そして白矢印頭は同一の単位渦巻きステップを示す。らせん転移の露頭点がプリズム面の内部に存在すること、およびとなりあった渦巻きステップの間隔 (L) がほぼ均一であることがわかる。

Figure 4: LCM-DIM images of elementary spiral steps on an ice prism face at $T=-6.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\sigma=0.02$ (Miyamoto et al., 2022). Black and white arrowheads respectively show an outcrop of a screw dislocation and an identical elementary spiral step. Outcrops of screw dislocations are always located in the interiors of prism faces. A distance L between adjacent spiral steps is uniform.

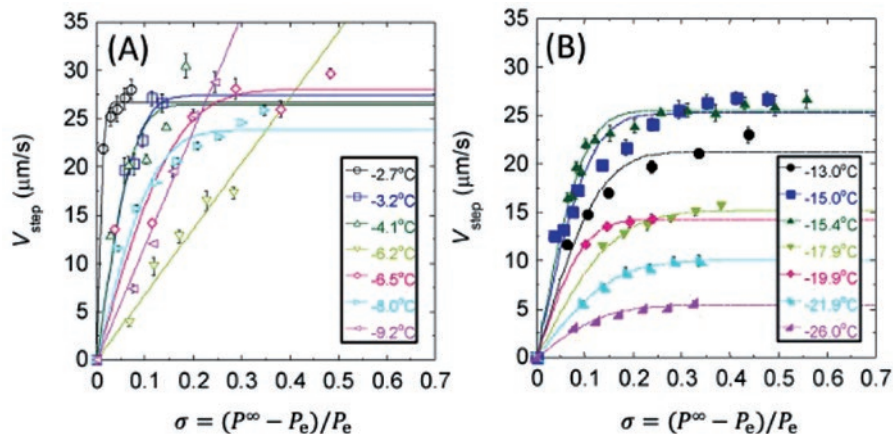


図5：氷結晶ベーサル面上での単位渦巻きステップの前進速度 V_{step} の過飽和度 $\sigma=(P^{\infty}-P_e)/P_e$ 依存性 (Inomata et al., 2018). (A) 温度領域 $-2.7\geq T\geq-9.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. (B) 温度領域 $-13.0\geq T\geq-26.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. 図中の曲線はハイパボリックタンジェント関数を用いた近似結果を、そして直線は原点を通る直線を用いた近似結果を示す。データ点数が多いため、温度領域によって2つの図に示されている。

Figure 5: Changes in the velocity V_{step} of elementary spiral steps on ice basal faces (Inomata et al., 2018). (A) In a temperature range of $-2.7\geq T\geq-9.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. (B) In a temperature range of $-13.0\geq T\geq-26.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Curves and lines respectively show the results of the curve fittings using a hyperbolic tangent function and a linear function through the origin.

が非常に小さいために、転位はベーサル面に沿って長く伸びる (本堂武夫, 2005) ことと密接に関連すると考えられるが、機構の詳細はまだ不明である。また、となりあった渦巻きステップの間隔 L は、極めて大きなばらつきを示す (図3)。らせん転位の露頭点とエッジまでの距離が臨界二次元核サイズに比べて十分に小さい時には、ステップの間隔 L が顕著にばらつくことは、熱力学的な観点からも妥当であることがごく最近示された (三浦均, 佐崎元, 2025)。

一方、図4に氷結晶のプリズム面上で単位渦巻きステップを観察した一例を示す。図中の白矢印頭は、同一のス

テップを示す。ベーサル面とは異なり、プリズム面上ではらせん転位の露頭点 (黒矢印頭) は面内部に存在することがわかる。また、となりあう渦巻きステップの間隔 L も同じ成長条件下ではほぼ均一であることがわかる。そのため、プリズム面上の渦巻きステップは、一般的なBurton-Cabrera-Frank (BCF) 理論 (Burton et al., 1949; 1951) によく従うと予想される。

次に、氷結晶のベーサル面およびプリズム面上で単位渦巻きステップの横方向への前進速度 V_{step} を様々な過飽和度 σ のもとで計測した結果をそれぞれ図5および図6に示す。どちらの結晶面上でも、観察チャンバー内の水蒸気

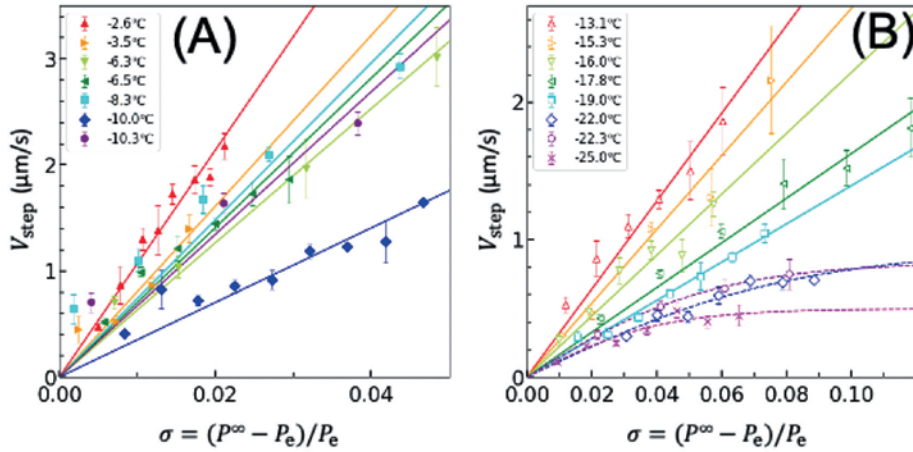


図6：氷結晶プリズム面上での単位渦巻きステップの前進速度 V_{step} の過飽和度 $\sigma=(P^{\infty}-P_e)/P_e$ 依存性 (Miyamoto et al., 2022). (A) 温度領域 $-2.6 \geq T \geq -10.3$ °C. (B) 温度領域 $-13.1 \geq T \geq -25.0$ °C. 図中の曲線はハイパボリックタンジェント関数を用いた近似結果を、そして直線は原点を通る直線を用いた近似結果を示す. データ点数が多いため、温度領域によって2つの図に示されている.

Figure 6: Changes in the velocity V_{step} of elementary spiral steps on ice prism faces (Miyamoto et al., 2022). (A) In a temperature range of $-2.6 \geq T \geq -10.3$ °C. (B) In a temperature range of $-13.1 \geq T \geq -25.0$ °C. Curves and lines respectively show the results of the curve fittings using a hyperbolic tangent function and a linear function through the origine.

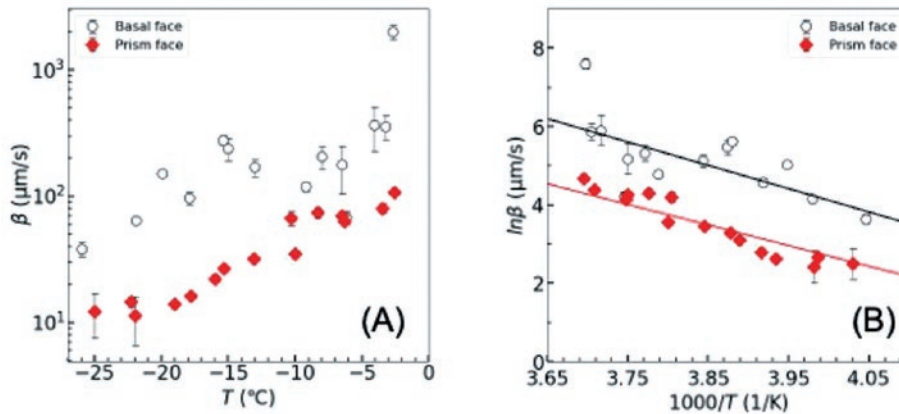


図7：ベーサル面およびプリズム面上でのステップキネティック係数 β の温度依存性 (Inomata et al., 2018; Miyamoto et al., 2022).

Figure 7: Temperature dependences of step kinetic coefficients β on basal and prism faces of ice crystals (Inomata et al., 2018; Miyamoto et al., 2022).

の過飽和度 $\sigma=(P^{\infty}-P_e)/P_e$ が十分に小さい時には、 σ が増加するにつれて V_{step} は直線的に増加した. また、 σ がさらに増加すると、 V_{step} vs. σ プロットは直線関係から外れて飽和し、上に凸の形状を示した. これは、 V_{step} の増大に伴い多量の水蒸気がステップ上のキंकに取り込まれるため、成長している氷結晶表面近傍では水蒸気が枯渇することを示す. すなわち、 $P_{\text{surf}} < P^{\infty}$ となり、水蒸気が氷結晶表面へ体積拡散する過程が律速段階になるためである (Chernov, 1984; Markov, 1995). そのため、式(1)は $\sigma \approx 0$ の時のみ成立する.

図5、6中の上に凸なカーブはハイパボリックタンジェント関数による近似曲線を示す. なお、 V_{step} が全ての σ 領域で直線な場合には、図中の直線は原点を通る直線で

近似した結果を示す. V_{step} vs. σ プロットの $\sigma=0$ での傾きより、各温度下での単位渦巻きステップのステップキネティック係数 β を求めた. その結果を図7 (A)にまとめた. ベーサル面上での β はプリズム面上での β に比べておおよそ一桁近く大きかった. この結果は、ベーサル面上の単位渦巻きステップの方がプリズム面上のものに比べて、どの温度領域でも速く成長することを示す. 一方、雪結晶の形が温度 T の低下とともに、板状($0 \geq T \geq -4$ °C)、柱状($-4 \geq T \geq -10$ °C)、板状($-10 \geq T \geq -22$ °C)、柱状($-22 \geq T$ °C)と変化することはよく知られている (Nakaya, 1954). しかし、この温度低下に伴う雪結晶の形の変化はより大きな σ のもとで観察されたものであり、2次元核成長も考慮に入れ

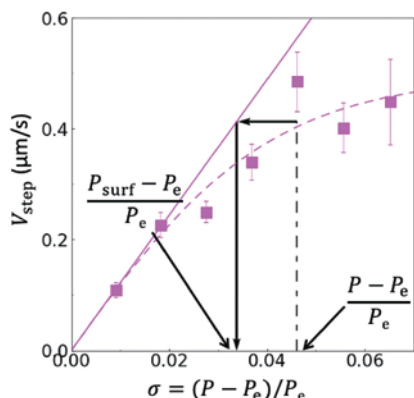


図8：ステップの前進速度 V_{step} の過飽和度 $\sigma=(P-P_e)/P_e$ 依存性の一例(プリズム面上, $T=-25.0^\circ\text{C}$) (Miyamoto et al., 2022). 直線(実線)は結晶表面近傍で水蒸気の枯渇がない場合の V_{step} を示す. 曲線(破線)はハイパーボリックタンジェント関数を用いてデータ点を近似した曲線を示す. P_{surf} の導出については, 本文を参照されたい.

Figure 8: An example of changes in V_{step} as a function of σ on a prism face at $T=-25.0^\circ\text{C}$ (Miyamoto et al., 2022). The solid straight line presents V_{step} when there was no depletion of water vapor in the vicinity of the prism face. The broken curve shows the result of the curve fitting using a hyperbolic tangent function. For the deviation of P_{surf} , see the main text.

ねばならない. 一方, β は $\sigma=0$ で得られたものであり, 渦巻き成長のみが関与する. そのため, ベーサル面上での β の方がプリズム面上での β に比べて全ての温度領域で大きいことは, 雪結晶の形の変化とは矛盾しない.

また, 図7 (A) に示したように, ベーサル面上では β は $T\approx-15^\circ\text{C}$ 近傍で極大値を持つように見える. これは, 実験誤差を勘案すると真実であるように見えるが, どのような機構に基づくかはまだ不明である. ただし, 永田らは氷結晶ベーサル面上で分子動力学計算を行い, $-90 \leq T \leq -16^\circ\text{C}$ の温度領域ではベーサル面の最外1分子層が無秩序化するが, $-16 \leq T \leq -0^\circ\text{C}$ の温度領域ではベーサル面の最外2分子層が無秩序化することを報告している (Nagata et al., 2015; Smit et al., 2017). 図7 (A) の結果は, この最外1分子層と2分子層の無秩序化に伴うベーサル面上の構造相転移を実験的に示している可能性がある. 一方, プリズム面上では, β は温度の低下とともに単調に減少した.

また, β の温度依存性より, 水分子がステップ上のキンクに取り込まれる際の活性化自由エネルギー ΔG を求めることができる. 一般に, ステップカイネティクス係数 β は次のようなアレニウス型の式で表される: (Chernov, 1984; Markov, 1995)

$$\beta \propto \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right). \quad (2)$$

ここで, k はボルツマン定数である. 図7 (B) の直線は,

実験データを (2) 式でフィッティングした結果を示す. ベーサル面の場合には $\Delta G=46\pm 3$ kJ/mol, プリズム面上では $\Delta G=44\pm 1$ kJ/molというほぼ同じ値が得られた. この44-46 kJ/molという値は, 氷結晶が昇華する際の潜熱 (51 kJ/mol) (Rossini et al., 1952) に非常に近い. そのため, 式 (2) を用いた解析はほぼ妥当であると考えられる. この結果は, ベーサル面とプリズム面では, 式 (2) の前指数項 (比例項) が異なることを示すが, その正体については現在のところ不明である.

3.2 ステップレッジ自由エネルギー κ の算出

図3および図4に示したように, 我々はとなりあった渦巻きステップの間隔 L を, LCM-DIM像より決定することができる. ベーサル面上では L は同一成長条件下でも大きなばらつきを示したが, プリズム面上ではほぼ一定の値を示した. そこで, 我々は次に, 実験的に得られた L をBCF理論 (Burton et al., 1949; 1951) を用いて評価することが妥当であるかどうかを検討した.

水蒸気の過飽和度 σ が十分に小さな条件下では, となりあったステップの間隔は十分に大きく, となりあったステップ同士による吸着水分子の奪い合いは無視できる. そのような条件下では, ステップ間隔 L は次式で表される (Cabrera and Levine, 1956)

$$L = 19\rho_c = 19\frac{s\kappa}{\Delta\mu_{\text{surf}}}. \quad (3)$$

ここで, ρ_c は臨界2次元核の半径を, s は水1分子で占められる面積 ($s=8.30\times 10^{-20}$ m²) を (Hobbs, 1974), κ はステップレッジ (ステップの側面) の自由エネルギーを, そして $\Delta\mu_{\text{surf}}$ は結晶表面での結晶化駆動力 ($\Delta\mu_{\text{surf}}=kT\ln(P_{\text{surf}}/P_e)$) を示す. 図5, 6中の V_{step} vs. σ プロットが直線を示す時には, $P_{\text{surf}}=P^*$ となる. また, V_{step} vs. σ プロットが上に凸の曲線を示す場合には, $P_{\text{surf}}<P^*$ である. 後者の場合には, P_{surf} の値を次に示す手順に従って決定した.

図8は, -25.0°C でのプリズム面上での V_{step} vs. σ プロットの一例を示す. 破線はハイパーボリックタンジェント関数を用いて近似した曲線を示す. また, 直線(実線)はハイパーボリックタンジェント関数の $\sigma=0$ の時の接線を示し, 結晶表面近傍での水蒸気圧の枯渇が全くない ($P_{\text{surf}}=P^*$) ときの V_{step} を表している. そうすると, 図8において $\sigma=0.046$ の時には, 破線は $V_{\text{step}}=0.40$ $\mu\text{m/s}$ を示すが, この値は直線(実線)が示す V_{step} の値に比べてかなり小さい. この結果は, 結晶近傍の水蒸気が結晶表面まで体積拡散することが成長の律速段階になっており, 結晶表面での過飽和度 $(P_{\text{surf}}-P_e)/P_e$ は0.033 (これは直線(実線)の値が $V_{\text{step}}=0.40$ $\mu\text{m/s}$ である時

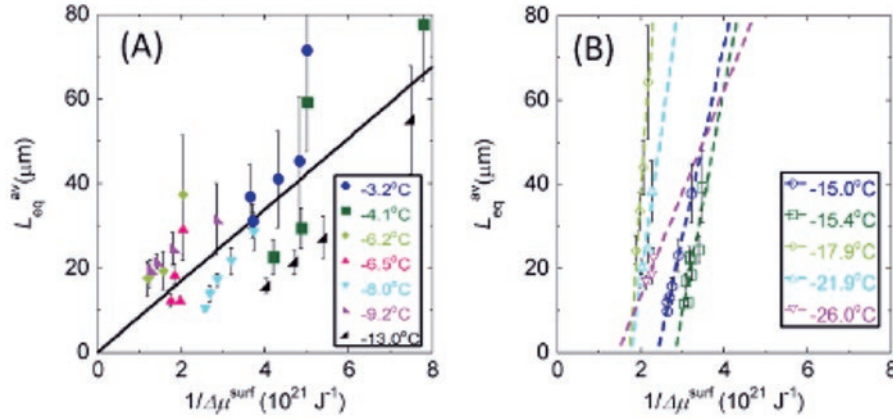


図9：氷結晶ベーサル面上でのとなりあった渦巻きステップの間隔 L の平均値 L_{eq}^{av} と、結晶表面での結晶化駆動力 $\Delta\mu_{surf}$ の関係 (Inomata et al., 2018). (A) 温度領域 $-3.2 \geq T \geq -13.0$ °C の場合には L_{eq}^{av} vs. $1/\Delta\mu_{surf}$ プロットは、大変大きなばらつきを示したが、原点を通る1本の直線 (式 (3)) でおおよそ現すことができた. (B) 温度領域 $-15.0 \geq T \geq -26.0$ °C の場合には、 L_{eq}^{av} vs. $1/\Delta\mu_{surf}$ プロットは原点を通る直線で現すことはできなかった.

Figure 9: Changes in average values L_{eq}^{av} of distances L of adjacent spiral steps on ice basal faces as a function of the inverse of the driving force $\Delta\mu_{surf}$ at ice crystal surfaces (Inomata et al., 2018). (A) In a temperature range of $-3.2 \geq T \geq -13.0$ °C, all data can be approximately expressed by the solid straight line through the origine, irrespective of T . (B) In contrast, in a temperature range of $-15.0 \geq T \geq -26.0$ °C, all data cannot be expressed by the solid straight line through the origine, irrespective of T .

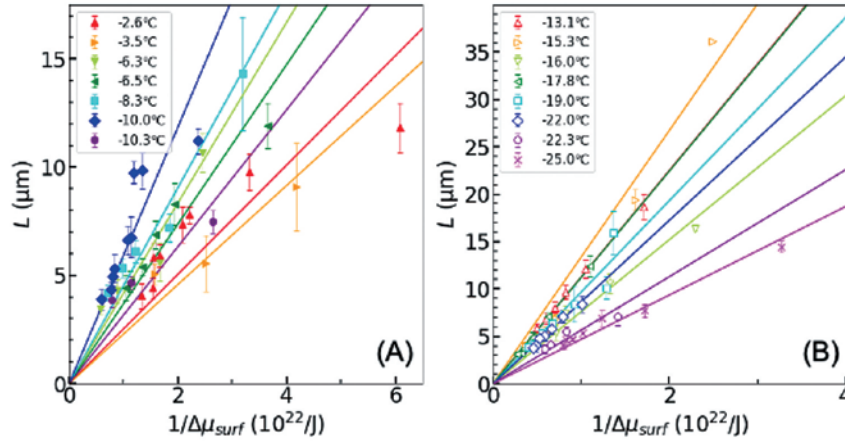


図10：氷結晶プリズム面上でのとなりあった渦巻きステップの間隔 L と、結晶表面での結晶化駆動力 $\Delta\mu_{surf}$ の関係 (Miyamoto et al., 2022). (A) 温度領域 $-2.6 \geq T \geq -10.3$ °C. (B) 温度領域 $-13.1 \geq T \geq -25.0$ °C. 全ての温度領域で、 L vs. $1/\Delta\mu_{surf}$ プロットは原点を通る直線でよく現すことができた. データ点数が多いため、温度領域によって2つの図に示されている.

Figure 10: Changes in distances L of adjacent spiral steps on ice prism faces as a function of the inverse of the driving force $\Delta\mu_{surf}$ at ice crystal surfaces (Miyamoto et al., 2022). (A) In a temperature range of $-2.6 \geq T \geq -10.3$ °C. (B) In a temperature range of $-13.1 \geq T \geq -25.0$ °C. Irrespective of T , all data can be expressed by the solid straight lines through the origine.

の横軸の値)まで減少していることを示す. そのため、直線の関係より、 P_{surf} は次式で得られる

$$P_{surf} = \left(1 + \frac{V_{step}}{\beta}\right) P_e. \quad (4)$$

そして、 P_{surf} よりさらに結晶表面での結晶化駆動力 $\Delta\mu_{surf} = kT \ln(P_{surf}/P_e)$ を決定することができる.

図9および図10に、ベーサル面上およびプリズム面上で得られた渦巻きステップ間隔 L の $1/\Delta\mu_{surf}$ 依存性 (式 (3)) を示す. ただし、 L の値が大きな分散を示したベーサル面の場

合には (図3)、20~30本のステップについて L を計測し、平均をとった値 L_{eq}^{av} が縦軸に取られている. ベーサル面の場合には、図9 (A) に示したように、 $-3.2 \geq T \geq -13.0$ °Cの温度領域では L_{eq}^{av} vs. $1/\Delta\mu_{surf}$ プロットは極めて大きなばらつきを示したが、原点を通る1本の直線 (式 (3)) でおおよそ表すことができるようにも見える. この結果より、この温度領域では渦巻きステップの挙動は、極めておおよそではあるが標準的なBCF理論で説明しても大きな齟齬はないと考え、ステップレッジ自由エネルギー $\kappa = 5.0 \pm 1.9 \times 10^{-9}$ J/

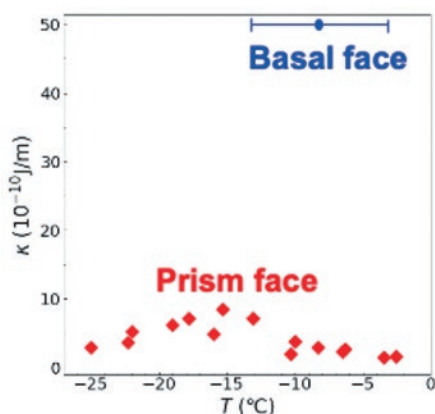


図11: 氷結晶ベーサル面およびプリズム面上での単位渦巻きステップのレッジ(側面)自由エネルギー κ の温度依存性(Inomata et al., 2018; Miyamoto et al., 2022). なお, プリズム面上では, $T \geq -2$ °Cでは $\kappa=0$ となることが知られている(Elbaum et al., 1993).

Figure 11: Temperature dependences of step ledge free energies κ of spiral steps on basal and prism faces (Inomata et al., 2018; Miyamoto et al., 2022). At $T \geq -2$ °C, κ on prism faces becomes zero (Elbaum et al., 1993).

mという値を得た。しかし, $-15.0 \geq T \geq -26.0$ °Cの温度領域では, 図9 (B)に示したように, L_{eq}^{av} vs. $1/\Delta\mu_{surf}$ プロットは原点を通る直線で現すことはできなかった。なぜ低温領域でそのような結果が得られたかについては, 今後の検討課題であるが, らせん転移の露頭点がエッジに存在していたことが大きな要因であると考えられる。また, 図9 (A) (B)に示した2つの温度領域と, セクション3.1で述べた温度低下に伴う雪結晶の板状, 柱状, 板状, 柱状という形の変化との相関も現在のところ全く不明である。

一方, プリズム面の場合には, 図10に示したように, 実験に用いた全ての温度において, L vs. $1/\Delta\mu_{surf}$ プロットは原点を通る直線でよく現すことができた。この結果は, らせん転移の露頭点が結晶面の内部に存在し, ステップ間隔 L がほぼ均一な値を示すという, 一般的なBCF理論から予見される性質をプリズム面上の渦巻きステップが備えているためであると考えられる。

図9 (A) および図10 (A) (B) から得られた, ベーサル面およびプリズム面上での渦巻きステップのステップレッジ自由エネルギー κ の温度変化を図11に示す。まず, プリズム面上の κ はベーサル面上での κ に比べて顕著に小さな値を示した。この結果は, ベーサル面は融点(0°C)直下の温度でも分子レベルで平らな表面形状を示すのに対して, プリズム面は約-2°C以上の温度ではサーマルラフニングを引き起こして $\kappa=0$ となり, 丸い(分子レベルでラフな)形状を示す(Elbaum et al., 1993)ことと定性的に一致する。すなわち, ベーサル面上では, ステップレッジは表

面自由エネルギー(κ)が大きいいため, プリズム面上でのステップレッジに比べてより不安定である。そのため, ベーサル面上では, できる限り表面をフラットにして, 結晶表面に現れるステップレッジ(側面)の面積を小さくしようとする効果が働く。一方, プリズム面上のステップは κ が小さいためより安定であり, ステップレッジの面積が大きくても支障がなく, 約-2°C以上の温度ではむしろできるだけ表面を分子レベルで凸凹にしてエントロピーの寄与を稼いだ方が系の自由エネルギーが下がる結果となる。

さらに, 図11に示したように, プリズム面での κ は $T \approx -15$ °Cで最大値を示した。-15°Cという温度は, ベーサル面上で β が極大値を示した温度と一致するが, これが何を示すのかについては, 今後の研究を待たねばならない。しかしながら, κ の変化はステップレッジの表面構造が変化することを意味しており, プリズム面についても分子動力学計算などを用いた詳細な研究が近い将来に行われなければならない。

4. 今後の展望

LCM-DIMを用いて氷結晶表面の単位ステップを可視化できるようになったため, 氷結晶の成長カイネティクスを単位ステップのレベルで調べることが可能となった。本稿では, 氷結晶のベーサル面とプリズム面では, らせん転移の露頭点や渦巻きステップの間隔 L が異なることを紹介した。また, ベーサル面とプリズム面では, ステップカイネティック係数 β やステップレッジ自由エネルギー κ の挙動が大きく異なることを示した。しかし, 本研究で得られた β は, 吸着水分子の氷結晶上での表面拡散過程および(もしくは)吸着水分子のキンク上での取り込み過程の速度を表すため, 両素過程のカイネティクスがまだ切り分けられていない。ベーサル面上ではとらなりあうステップの間隔 L が顕著にばらつくことを利用して, 同じ過飽和度 σ の下で, V_{step} を L の関数として計測することで, 吸着水分子の氷結晶上での表面拡散距離を決定することができる(Asakawa et al., 2014)。そのため, 同様の実験を異なった温度下で行い, 表面拡散距離の温度依存性から, 両素過程のカイネティクスを切り分けることは重要なテーマとなろう。また, 本研究での計測は全て1気圧の窒素雰囲気中で行ったが, 異なった窒素圧力中で V_{step} を計測し, 雰囲気ガスが結晶表面での成長カイネティクスに及ぼす影響を明らかにすることも, 近い将来に検討すべきテーマであろう。

謝辞

株式会社オリンパスエンジニアリングの斎藤良治氏と小林茂氏には様々な技術的援助をいただいた。また、北海道大学名誉教授の古川義純先生、愛知学院大学の清忠師先生、鳥取大学の灘浩樹先生、および名古屋市立大学の三浦均先生には様々な議論をしていただいた。さらに、観察用チャンバーの作製などには、中坪俊一氏（現 JAXA）、斎藤史明氏、森章一氏をはじめとする北海道大学低温科学研究所技術部の皆様に多大なるご協力をいただいた。これらの方々に深く感謝いたします。なお、本研究は科学研究費補助金（Nos. 15H02016, 16K13672, and 19H02611）の支援を受けて行われました。

参考文献

- Asakawa, H., G. Sazaki, E. Yokoyama, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa (2014) Roles of surface/volume diffusion in the growth kinetics of elementary spiral steps on ice basal faces grown from water vapor. *Cryst Growth Des*, **14**, 3210–3220.
- Burton, W. K., N. Cabrera, F. C. Frank (1949) Role of dislocations in crystal growth. *Nature*, **163**, 398–399.
- Burton, W. K., N. Cabrera, F. C. Frank (1951) The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc. London Series A-Math. Phys. Sci.*, **243**, 299–358.
- Cabrera, N., M. M. Levine (1956) On the dislocation theory of evaporation of crystals. *Philos Mag*, **1**, 450–458.
- Chernov, A. A., Modern Crystallography III. In *Springer Ser Solid-State Sci*, Cardona, M.; Fulder, P.; Queisser, H.-J., Eds. Springer-Verlag: Berlin, 1984; Vol. 36.
- Elbaum, M., S. G. Lipson, J. G. Dash (1993) Optical study of surface melting on ice. *J Cryst Growth*, **129**, 491–505.
- Hobbs, P. V. (1974) *Ice Physics*. ed.; Clarendon Press, Oxford.
- Inomata, M., K.-i. Murata, H. Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, Y. Furukawa, G. Sazaki (2018) Temperature dependence of the growth kinetics of elementary spiral steps on ice basal faces grown from water vapor. *Cryst Growth Des*, **18**, 786–793.
- Markov, I. V. (1995) *Crystal Growth for Beginners*. ed.; World Scientific Publishing, Singapore.
- Miyamoto, G., A. Kouchi, K. Murata, K. Nagashima, G. Sazaki (2022) Growth kinetics of elementary spiral steps on ice prism faces grown in vapor and their temperature dependence. *Crystal Growth & Design*, **22**, 6639–6646.
- Nagata, Y., T. Hasegawa, E. H. G. Backus, K. Usui, S. Yoshimune, T. Ohto, M. Bonn (2015) The surface roughness, but not the water molecular orientation varies with temperature at the water-air interface. *Phys Chem Chem Phys*, **17**, 23559–23564.
- Nakaya, U. (1954) *Snow Crystals, Natural and Artificial*. ed.; Harvard Univ. Press, Cambridge.
- Rossini, F. D., A. Wag, D.D., W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe (1952) Selected values of chemical thermodynamic properties. *National Bureau of Standards (U.S.) Circular*, **500**, 126–128.
- Sazaki, G., T. Matsui, K. Tsukamoto, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, K. Nakajima (2004) In situ observation of elementary growth steps on the surface of protein crystals by laser confocal microscopy. *J Cryst Growth*, **262**, 536–542.
- Sazaki, G., S. Zepeda, S. Nakatsubo, E. Yokoyama, Y. Furukawa (2010) Elementary steps at the surface of ice crystals visualized by advanced optical microscopy. *Proc Natl Acad Sci USA*, **107**, 19702–19707.
- Smit, W. J., F. J. Tang, M. A. Sanchez, E. H. G. Backus, L. M. Xu, T. Hasegawa, M. Bonn, H. J. Bakker, Y. Nagata (2017) Excess hydrogen bond at the ice-vapor interface around 200 K. *Phys Rev Lett*, **119**, 133003–133001–133005.
- 三浦均, 佐崎元, I_h氷結晶ベーサル面に現れる非等間隔渦巻きステップに関する熱力学的考察, 第54回結晶成長国内会議, 金沢商工会議所会館, 2025.
- 本堂武夫 (2005) 氷の塑性異方性と転移：立方晶Ic構造がもたらす六方晶Ihの特異な物性. *低温科学*, **64**, 141–156.

高分解能光学顕微鏡と原子間力顕微鏡による 擬似液体層観察

長嶋 剣^{1)*}, 宮戸 祐治²⁾, 阿部 真之³⁾, 村田 憲一郎¹⁾, 佐崎 元¹⁾

2025 年 10 月 9 日受付, 2025 年 11 月 18 日受理

氷表面の擬似液体層 (QLLs) はその物理的性質を巡り長年論争が続いている。本稿では、高分解能光学顕微鏡 (LCM-DIM) と原子間力顕微鏡 (AFM) という、QLLs に対する2つのアプローチを紹介する。LCM-DIMは、QLLsが -2°C 以上の非平衡下で不均一な部分濡れや準不完全濡れの形態をとることを明らかにした。一方、従来法の課題を克服した周波数変調方式AFM (FM-AFM) は、 -24°C でも約25 nmの厚いQLLsを検出した。この一見矛盾する結果を考察し、QLLsの統一的な理解には両手法の相補的な活用が不可欠であることを論じる。

Investigation of Quasi-Liquid Layers by Advanced Optical Microscopy and Atomic Force Microscopy

Ken Nagashima^{1)*}, Yuji Miyato²⁾, Masayuki Abe³⁾, Ken-ichiro Murata¹⁾, and Gen Sasaki¹⁾

The physical properties of the quasi-liquid layers (QLLs) on ice surfaces have been a subject of long-standing debate. This review compares two approaches to studying QLLs: advanced optical microscopy (LCM-DIM) and atomic force microscopy (AFM). LCM-DIM revealed that QLLs adopt non-uniform, partially wetted morphologies under non-equilibrium conditions above -2°C . In contrast, frequency-modulation AFM (FM-AFM), which overcomes the challenges of conventional methods, detected a thick (~ 25 nm) QLL even at -24°C . We discuss these seemingly contradictory results and conclude that a complementary use of both techniques is essential for a unified understanding of QLLs.

キーワード: 氷, 擬似液体層, 高分解能光学顕微鏡, 原子間力顕微鏡

Ice, Quasi-liquid layers, advanced optical microscopy, atomic force microscopy

1. はじめに

固体である氷がその融点以下の温度で、表面を薄い液体様の層で覆われる「表面融解」という現象は、19世紀に電磁気学の祖マイケル・ファラデーによって初めて指摘された、物質科学における最も根源的かつ魅力的なテーマの一つである (Faraday, 1859)。この現象によって氷表面に現れる層

は「擬似液体層 (Quasi-Liquid Layers: QLLs)」と呼ばれ、雪の形態変化や氷の滑りやすさ、さらには雷雲の帯電機構や凍上現象といった、我々の身の回りの多岐にわたる自然現象を理解する上で不可欠な存在であると考えられている (Li & Somorjai, 2007; Slater & Michaelides, 2019; 古川, 2009)。ファラデーによる先駆的な考察から一世紀以上が経過し、その存在を実験的に検証する現代的な研究が始まった。そ

連絡先
長嶋 剣
北海道大学低温科学研究所
〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西8丁目
Tel: 011-706-6881
Email: nagasima@lowtem.hokudai.ac.jp

1) 北海道大学低温科学研究所
Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Japan
2) 龍谷大学先端理工学部
Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku University, Japan
3) 大阪大学大学院基礎工学研究科附属極限科学センター
Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

の先駆けとなったのが、1980年代の北海道大学低温科学研究所におけるエリプソメトリー (Furukawa et al., 1987) や X線回折 (Kouchi et al., 1987) を用いたQLLsの直接検出である。これらの研究を皮切りに、その後も様々な実験手法によってQLLsの存在は確固たるものとなり、今日の活発な研究分野の礎が築かれた。しかしながら、その物理的性質、とりわけ最も基本的なQLLsの厚みでさえ報告値が大きく異なり、長らく統一的な見解が得られていなかった(図1)。

この膠着した状況の中、我々のグループが開発した高分解能光学顕微鏡を用いた研究は、QLLsがこれまで考えられていたような静的で均一な膜(完全濡れ)ではなく、水蒸気圧などの環境条件にตอบสนองしてダイナミックに振る舞う、不均一な液滴状あるいは薄膜状の構造体(部分濡れ/準不完全濡れ)であることを初めて明らかにした (Murata et al., 2016; Sazaki et al., 2012; 佐崎元 et al., 2014)。この発見は、QLLsの真の姿を解明するためには、nmオーダーの垂直分解能のみならず、その複雑な形態を捉えるための高い水平分解能を両立した観察手法が不可欠であることを明確に示している。

本稿では、まずQLLsの描像を塗り替えた光学顕微鏡による観察成果を紹介する。次いで、高い空間分解能を持つ原子間力顕微鏡 (AFM) によるQLLs計測を取り上げ、従来の実験手法が抱えていた測定上の課題を指摘するとともに、それらを克服しうる最も高感度な手法の一つである周波数変調方式AFM (FM-AFM) による我々の研究成果を解説する。最後に、両者の特徴を比較検討することで、QLLsの包括的な理解に向けた現代的な描像を提示することを目的とする。

2. 高分解能光学顕微鏡による擬似液体層観察

長年にわたり、QLLsの存在は間接的な手法で示唆されてきたものの、その動的な振る舞いや空間的な不均一性を直接捉えることは困難であった。著者の所属する北海道大学低温科学研究所の相転移ダイナミクス研究室では、一貫して氷の結晶成長現象、特にその場観察を重視した研究を展開してきた。その中で独自に開発・改良を進めてきたのが、極めて高い垂直分解能 (オンゲストロームオーダー) を誇るレーザー共焦点微分干渉顕微鏡 (LCM-DIM) である。本装置を用いて、佐崎らは2010年に氷の気相成長における基本単位である単位ステップ (高さ約0.4 nm) の可視化に成功し (Sazaki et al., 2010)、2012年にはQLLsのその場観察にも成功した (Sazaki et al., 2012; 佐崎元 et al., 2014)。

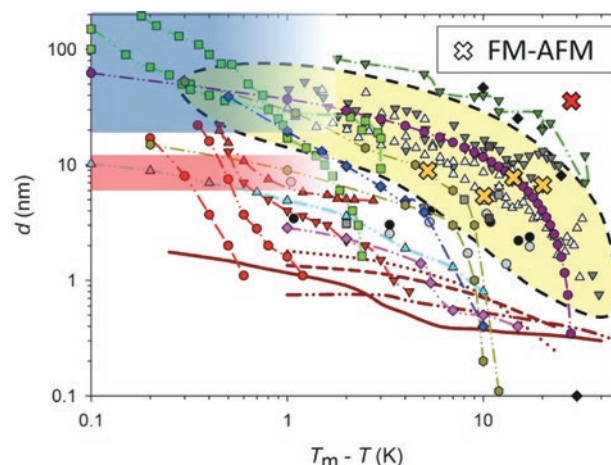


図1：擬似液体層(QLLs)の厚み(d)の過冷却度($T_m - T$)依存性。この図はGelman Constantin et al. (2018)の図を修正したものである。観察手法と形態に基づきQLLsを分類するため、着色した領域を追加した。青の領域(i)と赤の領域(ii)は、それぞれ高分解能光学顕微鏡(LCM-DIM)によって明らかにされた、液滴状および薄膜状QLLsの厚みに対応する(Murata et al., 2016; 村田 & 佐崎, 2017)。液滴状QLLsについては、QLLsの場所によって高さが異なるため中心部での最大高さを示している。AFMによって報告されたQLLsの厚みは様々な形をした灰色のシンボルで示してあり、黄色の領域(iii)はAFMによって得られた厚みのおよそ大まかな範囲を示している。赤色と橙色の×印はFM-AFMによって得られたデータを示している(Miyato et al., 2019)。その他の記号は、様々な計測手法および理論研究によるQLLsの厚みが示されている。詳細な凡例については、原著であるGelman Constantin et al. (2018)を参照されたい。

Figure 1: Summary of quasi-liquid layer (QLLs) thickness (d) as a function of undercooling ($T_m - T$). The figure is adapted and modified from Gelman Constantin et al. (2018). The colored regions have been added to classify the QLLs based on observation technique and morphology. Regions (i) (blue) and (ii) (red) correspond to the thicknesses of droplet-type and thin-film type QLLs, respectively, as revealed by advanced optical microscopy (LCM-DIM) (Murata et al., 2016; 村田&佐崎, 2017). For the droplet-type QLLs, the plotted value represents the maximum height at the center. The yellow region (iii) broadly encompasses the range of thicknesses reported by AFM, with the individual data points from these studies shown as gray symbols. The red and orange 'X' symbols represent recent measurements obtained by FM-AFM (Miyato et al., 2019). All other symbols represent a collection of historical data from numerous experimental and theoretical studies; for a detailed legend, see the original publication by Gelman Constantin et al. (2018).

図2に、LCM-DIMによって可視化された氷ベール面上のQLLsの典型的な像を示す(温度-0.1°C)。微分干渉効果により高さが陰影として強調され、左上から照明した像のようになっており、画像右半分に多数見られる直径10 μm サイズの円は周囲より盛り上がった突起であることがわかる。光干渉法による定量的な高さ計測から、これらの突起の高さは直径の約1/100に相当する100 nm程度と見積もられた (Murata et al., 2016)。これらの突起同士は合体して一つのより大きな突起へと成長する挙動が観察される

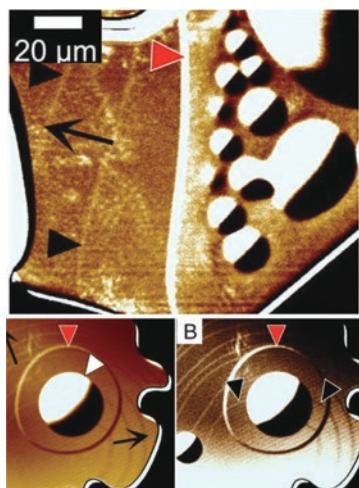


図2：氷ベーサル面上の準不完全濡れをしたQLLsの直接観察。上段はLCM-DIM像，下段はその模式図を示す。LCM-DIM像は薄膜状のQLLs（赤三角）の上に液滴状のQLLsが乗った「目玉焼き」型の構造であることを示している。QLLsの近傍には氷の単位ステップ（黒三角）が見られ，黒矢印方向へと成長している。このことは，氷表面が融点以下の環境にあることを示す。図はSazaki et al. (2012) より引用した。Copyright (2012) National Academy of Sciences.

Figure 2: Direct visualization of quasi-incomplete wetting by QLLs on an ice basal face. The upper panel shows an in-situ LCM-DIM image, while the lower panel provides a schematic interpretation of the observed features. The image reveals a "fried egg" like structure, where droplet-type QLLs (α -QLLs) are formed on top of a continuous thin-film type QLLs (β -QLLs, indicated by the red triangle). The presence of a growing elementary step (black arrow and black triangles) near the QLLs confirms that the observation was made during vapor growth below the melting point. From Sazaki et al. (2012). Copyright (2012) National Academy of Sciences.

ため，この物体は液体層であることを明確に示している。

さらに，これらの液体層が単なるバルク氷の融解によって生じたものではなく，氷の表面融解に由来するQLLsであることを示す決定的な証拠も得られた。図2の黒矢印で示されるように，QLLsのすぐそばで氷の単位ステップが気相成長を続けている様子が確認され，加えてQLLsの内部でステップが前進する様子も捉えられた (Murata et al., 2019)。よって，氷表面は融解条件ではなく成長条件であり，QLLsは下地の氷結晶と共存する特異な中間相であることを裏付けている。

これらの直接観察がもたらした最も重要な知見は，QLLsがこれまで考えられてきたような氷表面全体を均一に覆う完全濡れの状態ではなく，不均一な構造を持つ部分濡れの状態であるという発見であった。この事実は，QLLsの真の姿を捉えるためには，その複雑な形態を認識しうる高い水平分解能が不可欠であることを示唆している。我々の光学顕微鏡観察によって明らかになったQLLs

の性質は，主に以下の二点に集約される。

I. 出現条件 — 非平衡下でのみ現れる過渡的な中間相:

光学顕微鏡で観察される厚みを持ったQLLsは，約 -2°C 以上の温度域で，かつ水蒸気圧が平衡圧からずれた非平衡条件下（過飽和または未飽和）においてのみ出現する。すなわち，氷の気相成長や昇華といった相転移が進行している最中にのみ過渡的に生成される中間相であり，平衡状態に近づくときと消滅することが確認されている (Asakawa et al., 2016; Murata et al., 2016; 村田 & 佐崎, 2017)。なお，QLLsの出現に必要な湿度は -0.5°C で約104%以上， -2.0°C では約108%以上と見積もられている (Asakawa et al., 2016)。

II. 形態 — 準不完全濡れ構造:

QLLには前述の突起型の他に，厚み10 nm程度の薄膜状の形態も存在する。図2の赤矢印で示されるのがこの薄膜状の液体層であり，その上に突起型のQLLsが乗ることで，特徴的な目玉焼き型の構造が見られている。この形状は準不完全濡れとして知られ，氷と液膜を介した気相との間に働くファンデルワールス力によってその安定性が理論的に説明できる (Murata et al., 2016; 村田 & 佐崎, 2017)。

3. 原子間力顕微鏡によるQLLsの観察

3.1 従来AFM法による測定と厚いQLLs

AFMは，オングストロームオーダーの高い垂直・水平分解能を持つことから，QLLsの厚みを直接測定する有力な手法として1990年代から期待されてきた。これまで主としては，探針を水平に走査して摩擦力を測定しQLLsの存在を示唆する試みや (Bluhm & Salmeron, 1999)，探針を氷表面に垂直に接近させて得られるフォースカーブを解析し，その厚みを定量化する試みがなされた。

特に厚み測定では，後者のフォースカーブ解析が主に用いられた。この測定では，探針が表面に接近すると，探針と氷表面の間に形成されるメニスカス力を主とする引力によって急激に氷表面に引き寄せられる飛び込み (jump-to-contact) という現象が観測される。多くの研究では，このjump-to-contactが開始する位置をQLLsの気液界面，斥力を検知する位置をQLLs-氷界面とみなし，その差をQLLsの厚みと解釈していた。この手法により，例えば -20°C といった低温においても10 nmに達する非常に厚いQLLsの存在が報告されている (Döppenschmidt & Butt, 2000)。これらのAFMによる測定値は，他の実験手法やシミュレーションによる予測値よりも大きな値を示す傾向

にあったため (図1), この解釈の基となる仮定の妥当性については当時から議論があり, 探針と氷表面との複雑な相互作用が測定値に影響を及ぼすアーティファクトの存在が長らく懸念されてきた。

3.2 アーティファクトの解明と「薄いQLLs」の描像

Gelman Constantin et al. (2018) らは, AFMによるQLLs計測におけるアーティファクトの系統的な検証を行った。彼らは, AFM測定における2つの重要な要因, すなわち温度勾配と探針の化学的性質(親水性・疎水性)に着目した。

第一に, 彼らが問題視したのは, 従来の実験系における温度環境の不備である。氷試料のみを冷却し, 周囲のチャンパーは室温に近い環境で測定を行うと, 冷却された氷表面が温度の高い空気中の水蒸気を連続的に凝縮させてしまう可能性が生じる。Gelman Constantinらは, これが真の表面融解とは異なる, 温度勾配に起因する非平衡な凝縮層を人為的に形成する主因であると主張した。この仮説を検証するため, 彼らはチャンパー内の温度不均質を 0.1°C 未満にすることで, 湿度を $100\pm 1\%$ 程度にまで制御できる小型の環境チャンパーを開発した。この理想的な熱力学的平衡状態で測定を行うことで, 凝縮アーティファクトを徹底的に排除した。

第二に, 探針の化学的性質の影響を調べるため, 一般的な親水性のシリコン探針に加え, 疎水性の白金(Pt)コーティング探針を用いて比較実験を行った。その結果, 親水性の探針を用いた場合, QLLsとの間に強い毛管力が働き, 液体自体が探針の接近に伴い引き上げられる現象や, jump-to-contactの衝撃で探針が柔らかい氷にめり込んでしまう現象によって, 厚みが過大評価されるリスクを具体的に明らかにした。

そして, これら2つの主要なアーティファクトを徹底的に排除した条件, すなわち温度勾配を最小化したチャンパー内で, 疎水性の探針を用いて測定したところ, これまで必ず観測されていたjump-to-contact現象が完全に消失し, 探針が直接固体の氷に接触するフォースカーブが得られた。この結果に基づき, 彼らは平衡状態におけるQLLsの厚みは, -7°C から -2°C の温度範囲においてAFMの検出限界である 1 nm 未満であると結論付けた。この薄いQLLsという描像は, X線散乱法や分子動力学シミュレーションの結果ともよく一致しており, 長年の厚みに関する論争の一つの答えを提示した。

ただし, この結論を考察する上で, 2章で述べた光学顕微鏡によるQLLsの知見が重要な視点を提供する。Gelman ConstantinらはQLLsが存在するという前提に基づきQLLs

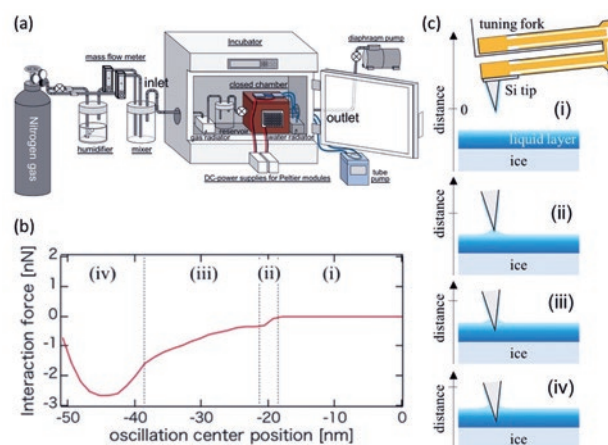


図3: FM-AFMによる氷ベール面上のQLLsの検出。(a) 実験装置の模式図。(b) 氷表面上にQLLsが存在する時の典型的なフォースカーブ (-24°C)。 (c) (b) で示された4領域に対応する探針と氷表面のQLLsの模式図: (i) 探針が表面から離れている状態, (ii) QLLsと接触してメニスカスが形成される, (iii) 探針がQLLs内に浸漬している状態, (iv) 探針がQLLs-氷界面に到達。Miyato et al. (2019) を改変。Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

Figure 3: Detection of QLLs on an ice basal face by FM-AFM. (a) Schematic image of the experimental apparatus. (b) A typical interaction force curve obtained from QLLs on the ice surface at -24°C . (c) A model illustrating the proposed tip-surface interaction corresponding to the four regions marked in (b): (i) the tip is far from the surface, (ii) a meniscus forms upon contact with the QLLs, (iii) the tip is stably immersed in the QLLs, and (iv) the tip approaches the solid ice interface. Adapted from Miyato et al. (2019). Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

の厚みが検出限界以下だったと解釈したが, そもそもQLLs自体が存在していなかったという可能性を排除できない点には, 注意が必要である。

3.3 FM-AFMによる再検証と厚いQLLsの発見

Gelman Constantinらの研究により, 平衡状態におけるQLLsは極めて薄いという描像が確立されたかに見えた。この結論をさらに検証するため, 我々はこれまでのQLLs計測で用いられてきたコンタクトモードAFMとは全く異なる原理で, より低侵襲かつ高感度な手法であるFM-AFMを用いた測定を行った (Miyato et al., 2019)。FM-AFMは, 探針を非接触で振動させ, その共振周波数の変化から力を検出する。特に, 我々の装置では極めて高いバネ定数を持つqPlusセンサーを採用しており, 探針と氷との間にメニスカス力などの強い引力が働いたとしても, jump-to-contactを原理的に回避することができる。

さらに, 氷をその場成長させ, 非平衡状態を精密に制御するため, 図3aに示す独自の環境制御システムを構築した。AFM装置全体を大型の冷凍インキュベーターに入れ,

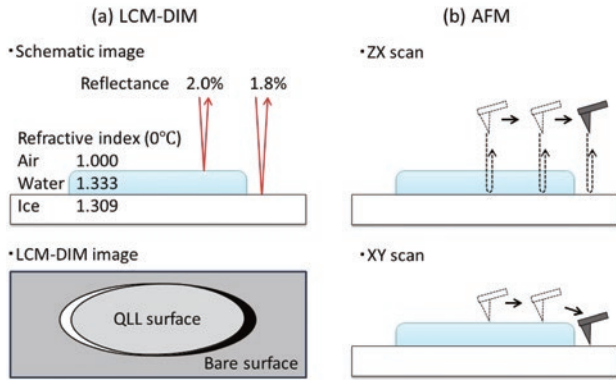


図4：QLLs検出手法の比較。(a) 高分解能光学顕微鏡 (LCM-DIM) は、微分干渉効果によって部分濡れしたQLLsのエッジを強調した像を得る。一方、エッジを持たず均一に完全濡れをしたQLLs層が存在した場合、わずかな反射率のコントラストで判別する必要があるため困難であると予想される。(b) 原子間力顕微鏡 (AFM) は、フォースカーブ (Z (x) スキャン) によって QLLs の厚みを定量的に計測できるが、柔らかい気液界面からのフィードバックを得て XY スキャンすることは困難である。

Figure 4: Comparison of detection methods for QLLs. (a) Advanced optical microscopy (LCM-DIM) excels at observing the morphology of partially wetted QLLs by enhancing their edges through its differential interference effect, while it struggles to detect uniform, completely wetted layers. (b) Atomic Force Microscopy (AFM) can quantitatively measure QLL thickness via force-distance curves (ZX scans), but struggles to image the overall 3D morphology (XY scans) due to the difficulty of stably tracking the soft air-QLL interface.

導入する窒素ガスの湿度と温度を二段階で制御する。インキュベーター内の温度では湿度を100%未満に保ち不要な着霜を防ぎつつ、試料ステージ上のペルチェ素子でさらに冷却することで、ステージ上でのみ過飽和状態を作り出し、氷の気相成長を誘起する仕組みである。

この装置を用い、 -24°C の非平衡条件下 (湿度380%) で氷表面のフォースカーブを測定したところ、探針が固体の水界面に到達するずっと手前から、液体層との相互作用を示唆する明確な引力が検出された。このフォースカーブを詳細に解析し、メニスカスが形成され始める点から固体の水界面 (フォースカーブの極小値) までの距離を QLLs の厚みと定義すると、その値は約25 nmと見積もられた (図1赤×印)。さらに、平衡近傍条件下 (湿度105%前後) においても $-20 \sim -5^{\circ}\text{C}$ の範囲内において5~20 nm程度の厚みを持った QLLs が検出された (図1橙色×印)。これは、Gelman Constantinらが同様の平衡近傍条件 (平衡近傍、 $-7^{\circ}\text{C} \sim -2^{\circ}\text{C}$) で1 nm未満と報告した結果と、明確に異なるものである。

一方、光学顕微法では -2°C 以上の非平衡条件でしか QLLs が観察されなかったため、FM-AFM計測の結果とは

大きく異なる。この矛盾を合理的に説明するには、現時点で2つの可能性が考えられる。

第一は、QLLsの形態変化である。低温において QLLs が均一な完全濡れに近い膜として存在していた場合、QLLsのエッジをコントラスト源とする光学顕微鏡では認識が困難であった、という可能性である (図4a)。しかし、我々は -20°C 以下の低温でも光学顕微鏡によって氷の単位ステップを観察し、その成長が水蒸気量に鋭敏に依存することを確かめている (Inomata et al., 2018)。もし単位ステップが厚い液体層に埋もれているなら、その成長速度は液体層の温度に依存するはずであり、液体層の外側の水蒸気量に直接依存するとは考えにくい。したがって、この仮説では観測事実を説明できない。

第二の可能性は、QLLsのサイズが光学顕微鏡の検出限界を下回るという問題である。すなわち、QLLsが低温でも部分濡れの液膜として存在するものの、その個々のサイズが光学顕微鏡の水平分解能 (数百nm) を下回るため、認識できなかったという仮説である。実際、本稿で紹介したFM-AFM研究においても QLLs が全く存在しない領域が確認されており、QLLsが巨視的なスケールで氷表面全体を一様に覆っているわけではないことが示唆されている。さらに、Bluhm and Salmeron (1999)は、対象こそ薄膜水 (高さ ~ 1 nm) ではあるものの、AFMを用いて -30°C という低温で部分濡れ構造を報告しており、そのサイズは光学顕微鏡の水平分解能以下のものであった。

これら複数の仮説を検証し、低温域における QLLs の真の姿を解明することが、今後の重要な課題となるだろう。

4. 考察と今後の課題

本稿では、氷の擬似液体層 (QLLs) 研究に対し、形態の観察を担う高分解能光学顕微鏡 (LCM-DIM) と、厚みの定量的計測を担う原子間力顕微鏡 (AFM) という、2つの相補的なアプローチを紹介した。LCM-DIMは、QLLsが部分濡れという不均一な形態をとることを初めて視覚的に明らかにした。一方のAFMは、従来法では圧力融解やjump-to-contactといったアーティファクトの問題が長らく付きまとっていたものの、近年の技術的進展、特に本稿で詳述した周波数変調方式AFM (FM-AFM) の登場により、その様相は一変した。探針-水間の相互作用を引力で測定することで圧力融解を避け、大きなバネ定数を持つ探針でjump-to-contactを原理的に回避したFM-AFMは、QLLsの厚みに関する信頼性の高い定量的データを初めて提示した。そのFM-AFM計測により、厚いQLLsが明確に検出された

ことは, QLLs研究に新たな局面をもたらしたと言える。

一方, このFM-AFMによる発見は, 新たな謎も提示している。すなわち, なぜこの厚いQLLsは, 光学顕微鏡では観測できなかったのかという点である。この問いに対する有力な仮説として, QLLsが低温で均一な完全濡れに近い膜へと形態変化し光学顕微鏡の検出限界に入ってしまった可能性や, 光学分解能以下の微小な液滴として存在していた可能性などが考えられるが, その検証は今後の重要な課題である。

この課題を解く鍵は, 図4に示すような両手法の相補的な活用にある。光学顕微鏡は部分濡れの形態, すなわち気液界面のエッジを捉えることには長けているが, 均一な完全濡れの層を認識するには, 図4aのように極めて微妙な反射率の差を識別する必要があり困難である。一方, AFMはフォースカーブ測定(Zスキャン)によって液膜の存在を検出し, その厚みをナノスケールで定量できる(図3)。しかし, その測定は探針がQLLs内に侵入するため, 探針の存在が液体自身の構造や状態に与える変形などの影響がどの程度及ぶかという不確かさが残る。さらに, 現状では変形しやすい気液界面を安定して追跡することが困難なため, 図4bのようにQLLsの3次元形態観察(XYスキャン)は行えていない。このように, 両者の得意・不得意はまさしく鏡像の関係にあり, QLLsの全体像を解明するためには, 両者を組み合わせることが不可欠である。

この謎を解き明かすための究極的なアプローチは, AFMとLCM-DIMのような高分解能光学顕微鏡との同時その場観察を実現することである。一般にAFMと組み合わせる光学系は作動距離の長い対物レンズを必要とするため, 光学顕微鏡側での高分解能化には技術的な困難が伴う。しかし, この課題を克服し, 同一の場所をナノスケールの「力」とミクロンスケールの「光」で同時に捉えることができれば, QLLsの形成メカニズムや物性に関する長年の謎を一挙に解決できる可能性を秘めている。

謝辞

本原稿で紹介した光学顕微鏡による研究は, 北海道大学低温科学研究所の古川義純名誉教授, ならびに麻川明俊博士(現・山口大学)らとの共同研究の成果です。また, 本研究における実験装置の作製にあたり, 中坪俊一氏(現・JAXA), 斎藤史明氏をはじめとする同研究所技術部の皆様に多大なるご協力を賜りました。ここに記して深く感謝申し上げます。

なお, 原子間力顕微鏡による研究は, JSPS科研費(課題

番号16K13615, 24K21716)ならびに北海道大学低温科学研究所の共同研究(2015–2019年度)の支援を受けて行われたものです。

参考文献

- Asakawa, H., Sazaki, G., Nagashima, K., Nakatsubo, S., & Furukawa, Y. (2016). Two types of quasi-liquid layers on ice crystals are formed kinetically. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *113*(7), 1749–1753.
- Bluhm, H., & Salmeron, M. (1999). Growth of nanometer thin ice films from water vapor studied using scanning polarization force microscopy. *The Journal of Chemical Physics*, *111*(15), 6947–6954.
- Döppenschmidt, A., & Butt, H. J. (2000). Measuring the thickness of the liquid-like layer on ice surfaces with atomic force microscopy. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, *16*(16), 6709–6714.
- Faraday, M. (1859). *Experimental researches in chemistry and physics*. Taylor & Francis.
- Furukawa, Y., Yamamoto, M., & Kuroda, T. (1987). Ellipsometric study of the transition layer on the surface of an ice crystal. *Journal of Crystal Growth*, *82*(4), 665–677.
- Gelman Constantin, J., Gianetti, M. M., Longinotti, M. P., & Corti, H. R. (2018). The Quasi-Liquid Layer of ice revisited: the role of temperature gradients and tip chemistry in AFM studies. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions: ACPD*, *18*, 1–29.
- Inomata, M., Murata, K.-I., Asakawa, H., Nagashima, K., Nakatsubo, S., Furukawa, Y., & Sazaki, G. (2018). Temperature dependence of the growth kinetics of elementary spiral steps on ice basal faces grown from water vapor. *Crystal Growth & Design*, *18*(2), 786–793.
- Kouchi, A., Furukawa, Y., & Kuroda, T. (1987). X-RAY DIFFRACTION PATTERN OF QUASI-LIQUID LAYER ON ICE CRYSTAL SURFACE. *Journal de Physique (Paris), Colloque*, *48*, 675–677.
- Li, Y., & Somorjai, G. A. (2007). Surface premelting of ice. In *Journal of Physical Chemistry C* (Vol. 111, Issue 27, pp. 9631–9637). <https://doi.org/10.1021/jp071102f>
- Miyato, Y., Otani, K., Maeda, M., Nagashima, K., & Abe, M. (2019). Investigating ice surfaces formed near the freezing point in the vapor phase via atomic force microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, *58*(SI), S11A09.

- Murata, K. I., Asakawa, H., Nagashima, K., Furukawa, Y., & Sazaki, G. (2016). Thermodynamic origin of surface melting on ice crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *113*(44), E6741–E6748.
- Murata, K. I., Nagashima, K., & Sazaki, G. (2019). How Do Ice Crystals Grow inside Quasiliquid Layers? *Physical Review Letters*, *122*(2). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.026102>
- Sazaki, G., Zepeda, S., Nakatsubo, S., Yokomine, M., & Furukawa, Y. (2012). Quasi-liquid layers on ice crystal surfaces are made up of two different phases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *109*(4), 1052–1055.
- Sazaki, G., Zepeda, S., Nakatsubo, S., Yokoyama, E., & Furukawa, Y. (2010). Elementary steps at the surface of ice crystals visualized by advanced optical microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *107*(46), 19702–19707.
- Slater, B., & Michaelides, A. (2019). Surface premelting of water ice. In *Nature Reviews Chemistry* (Vol. 3, Issue 3, pp. 172–188). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0080-8>
- 佐崎元, 麻川明俊, 長嶋剣, 中坪俊一, & 古川義純. (2014). 氷ベール面上での形態が異なる2種類の擬似液体層の生成過程. *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, *31*(3), 100–105.
- 古川義純. (2009). 氷の表面は融けている！：滑りやすさのメカニズム. *Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers*, *112*(1086), 402–405.
- 村田憲一郎, & 佐崎元. (2017). 氷の表面はなぜ濡れるのか？. *日本物理学会誌*, *72*(9), 669–674.

第 2 章

水・水溶液の特性

分子動力学シミュレーションを用いた巨大分子の 拡散係数における水和効果の評価法

岩下 智哉¹⁾, 植松 祐輝²⁾, 寺嶋 正秀³⁾, 秋山 良^{1*)}

2025年10月15日受付, 2025年11月5日受理

分子動力学シミュレーションで巨大分子の拡散係数を求めた場合に得られる結果は値が一つだけである。しかし、その拡散係数の寄与を巨大分子の部分ごとに区切って分析することでその原因を分子論的に調べたいと考え、計算手法を開発した。その手法を、水中のフラレノール類 $C_{60}(OH)_n$ のモデル計算へ適用した結果、水素結合の拡散係数への影響を局所的な寄与へ分解可能であること、また、溶質の表面積の大きさといった溶質表面の粗さが溶質の拡散特性に大きく影響することを示すことができた。フラレノールの拡散係数は、OH基の増加とともに減少し、フラレンと $C_{60}(OH)_{28}$ の拡散係数の比として約1.37倍が得られた。寺嶋らは、わずかなタンパク質の構造変化が大きな拡散係数変化をもたらすことを過渡回折格子法を用いて実験的に示している。上記の1.37倍という値はその実験で得られている変化の大きさと同程度である。

Methods for Evaluation Hydration Effects on the Diffusion Coefficients of Macromolecules using Molecular Dynamics Simulation

Tomoya Iwashita¹, Yuki Uematsu², Masahide Terazima³, Ryo Akiyama^{1*}

The diffusion coefficient of a macromolecule is given as a value. Each of the atoms in the macromolecules contributes to the coefficient. To investigate the contribution using molecular dynamics simulations, we developed a computational method that decomposes the friction coefficient into its contributions. We applied these methods to several fullerenols, $C_{60}(OH)_n$, in water. The analysis suggested that two factors are important: one is hydrogen bonding between the macromolecule and water molecules, and the other is the roughness of the solute surface. Due to both effects, the diffusion coefficient of the fullerenols decreased with an increasing number of hydroxyl groups, and the ratio of the diffusion coefficients of C_{60} to $C_{60}(OH)_{28}$ was found to be approximately 1.37. Terazima et al. demonstrate that even slight structural changes in proteins can result in a significant difference in diffusion coefficients. The calculated ratio 1.37 is the same as one of the ratios obtained experimentally by Terazima et al.

キーワード:

連絡先
秋山 良
九州大学大学院理学研究院化学部門
〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744
Tel: 092-802-4138
Email: rakiyama@chem.kyushu-univ.jp

- 九州大学大学院理学研究院化学部門
Department of Chemistry, Kyushu University, Fukuoka, Japan
- 九州工業大学大学院情報工学研究院
Department of Physics and Information Technology, Kyushu Institute of Technology, Iizuka, Japan
- 京都大学大学院理学研究科化学専攻
Department of Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan

1. ストークス・アインシュタイン(SE)則の現状と課題

アインシュタインは, ブラウン運動が拡散過程の一種であると捉えて, ブラウン粒子の半径 R と拡散係数 D の間に, 次の関係が成り立つことを理論的に示した¹⁾:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (1)$$

ここで, k_B , T , η , は, それぞれボルツマン定数, 温度, 溶媒のせん断粘度を示す. このストークス・アインシュタイン(Stokes-Einstein, SE)則は, 現在では主に動的光散乱実験などにおける拡散係数測定を通じた粒子半径の推定法に利用され続けている. しかし, 得られる粒子半径が「流体力学半径」と呼ばれることから分かるように, 流体力学のストークス則

$$\gamma = 6\pi\eta R \quad (2)$$

を仮定している. ここで, γ は, 流体力学から求められる半径 R の球に作用する溶媒-球表面間の摩擦抵抗係数である. 必ずしも巨視的とは言えないブラウン粒子に巨視的な流体力学の法則を仮定している点は大胆である. 特に問題となるのは, これらの法則が溶質-溶媒間の相互作用や, 溶質表面の粗さといった要因を明示的に考慮していない点である. また, 何よりも上で述べたように, ブラウン粒子は必ずしも巨視的とは言えない点も問題である. これらの問題の重要性は, 「わずかなタンパク質構造変化が大きな拡散係数変化をもたらす」という寺嶋らの過渡回折格子法を使った一連の実験によって再認識された^{2,3,4,5,6,7,8)}. 例えば, タンパク質LOV2-linkerでは, その拡散係数変化が約1.3倍にも達し, 体積変化に換算するとタンパク質の二量体化にも匹敵する³⁾. しかし, 他の実験手法により, 実際には二量体化や顕著な体積変化は起こっていないことが確認された. そこで, 残る可能性として, 水素結合数の変化などの溶媒和変化が考えられている. これは, 溶媒分子より十分大きな溶質では溶媒和の影響を無視できるとする, 従来の粒子サイズ推定法の前提を覆しうる結果である.

これまで溶媒和と巨大分子の拡散係数の関連については, 中村らにより理論的研究が行われている^{9,10,11,12,13)}. 彼らは, サイズの異なる剛体球混合モデルを用い, 溶質中心と溶媒分子間における動径分布関数と拡散係数の間に明示的な式関係が成立することを示した. したがって, 巨視的な溶媒和が拡散係数に影響を及ぼすという理論モデルと, その数値計算の結果は提示されている. しかし, 水素結合

などの局所的な相互作用が拡散係数にどのように影響するかという観点からは, まだ理論的にも十分に議論されていない. 特にタンパク質をはじめとする実際の溶質表面は, 疎水性領域と親水性領域が入り交じったモザイク状の表面を有している. したがって, 局所的な視点を取り入れて議論できるようになれば, 今後, 実験結果を詳細に議論する上で便利であろう.

そこで, 局所的な相互作用が拡散係数に及ぼす影響を, 溶質分子の表面部分からの寄与に分割し, 分子動力学(Molecular Dynamics, MD)シミュレーションの結果を可視化できる手法の開発を試みた¹⁴⁾. その開発のために, 森の一般化ランジュバン方程式¹⁵⁾を用い, 溶質の摩擦抵抗係数を溶質表面の各サイトの局所的寄与に分割した. その結果, 溶質分子の各サイトの拡散特性への影響を定量的に評価できるようになった. 本稿では, この手法を摩擦抵抗係数分割法と呼ぶことにする. 摩擦抵抗係数と拡散係数は逆数関係にあるため, 摩擦抵抗係数分割法で得られた溶質表面上のサイトごとの摩擦抵抗係数への寄与は, そのまま拡散係数低下への寄与として解釈できる. 本手法を, フラーレン C_{60} にヒドロキシ基を付加したフラレノール類 $C_{60}(OH)_n$ に水和した状態で適用した結果, 水素結合が拡散係数に明確な影響を及ぼすこと, さらに溶質表面の粗さも拡散係数に大きく寄与することも示すことができた. 本稿では, 摩擦抵抗係数分割法の概略と, 水中のフラレノール類への適用によって得られた知見について解説する.

2. 摩擦抵抗係数分割法

摩擦抵抗係数や拡散係数は, MDシミュレーションから一次情報として得ることはできない. 計算された原子の速度, 位置, および原子に作用する力を用い, 数値解析によって求める必要がある. さらに, 溶質の摩擦抵抗係数を溶質表面の各サイトごとの局所的寄与に分割するには, この解析を拡張し, 対応する式を導出する必要がある. そこで, まず一般化ランジュバン方程式(Generalized Langevin Equation: GLE)に基づき, この数値解析に必要な式を導出する. GLEは, 1965年に森によって射影演算子法を用いて導出された¹⁵⁾, 溶媒のダイナミクスを考慮した溶質のブラウン運動を記述する式である. 1次元における溶質のGLEは次のように表される:

$$F(t) = - \int_0^t d\tau \Gamma(\tau) v(t-\tau) + F_R(t) \quad (3)$$

ここで, $F(t)$ は溶質の重心に作用する全力, $v(t)$ は重心速度,

$F_R(t)$ はランダム力, $\Gamma(t)$ は摩擦核を表す. このとき, 摩擦抵抗係数 γ は摩擦核の積分として次式で定義される:

$$\gamma = \int_0^\infty d\tau \Gamma(\tau) \quad (4)$$

GLE の畳み込み積分項は, 過去の溶質速度, すなわち非マルコフ過程を考慮した摩擦抵抗力を表す. 一方, 過去の速度に依存しないマルコフ過程を仮定すると, 積分範囲は溶質の重心速度の変化に比べて十分短いため, 重心速度を定数として積分の外に括り出すことができる. その結果, 式(4)より次式が導かれる:

$$F(t) = -\gamma v(t) + F_R(t) \quad (5)$$

これはよく知られたランジュバン方程式である. GLEはニュートン方程式から近似を用いずに導かれているため, GLEから近似を伴わず得られる解析式も同様に, ニュートン方程式に基づくMDシミュレーションの情報を厳密に扱うことができる. 本研究では, 摩擦抵抗係数 γ の分割にあたり, 第二の揺動散逸定理に着目する¹⁶⁾:

$$\Gamma(\tau) = \frac{1}{k_B T} \langle F_R(0) \cdot F_R(\tau) \rangle \quad (6)$$

この定理と摩擦抵抗係数の定義式(4)を組み合わせることで, 摩擦抵抗係数は力の加法性に基づき, 次式のように N 個の成分に分解できる:

$$\gamma = \sum_{i=1}^N \int_0^\infty d\tau \frac{1}{k_B T} \langle f_R^i(0) \cdot F_R(\tau) \rangle \quad (7)$$

ここで $f_R^i(0)$ は, 溶質上のある i サイト (例: 原子, 官能基) に働くランダム力を表す. このとき, 次式を i サイトの摩擦核への寄与と定義する:

$$K^i(\tau) = \frac{1}{k_B T} \langle f_R^i(0) \cdot F_R(\tau) \rangle \quad (8)$$

したがって, i サイトの摩擦係数への寄与は次のように表される:

$$k^i = \int_0^\infty d\tau K^i(\tau) \quad (9)$$

本稿では, $K^i(\tau)$ および k^i をそれぞれ i サイトの「寄与核」および「寄与値」と呼ぶことにする. なお, 寄与核と同様の定義を用いた摩擦抵抗係数の分割は, 山口らによって単一粒子に対する反発力と引力成分の寄与の分離にも応用

されている^{17,18)}.

上記の結果をまとめると, GLEは次のように分解できる:

$$F(t) = \sum_{i=1}^N \left[- \int_0^t d\tau K^i(\tau) v(t-\tau) + f_R^i(t) + f_{IN}^i(\mathbf{q}(t)) \right]. \quad (10)$$

この式から, i サイトに関する運動方程式が得られる:

$$f^i(t) = - \int_0^t d\tau K^i(\tau) v(t-\tau) + f_R^i(t) + f_{IN}^i(\mathbf{q}(t)). \quad (11)$$

ここで $f^i(t)$ は i サイトに働く全作用力, $f_{IN}^i(\mathbf{q}(t))$ は溶質構造 $\mathbf{q}(t)$ に依存する分子内力を表す (分子内力の総和はゼロとなるため, 式(3)では現れなかった). 分子内力は, 共有結合や分子内の静電相互作用, ファンデルワールス相互作用などによって生じる力であり, MDシミュレーションにおいてはバネ力場で表現されるものが一例である. ただし厄介なのは, 溶質が溶媒に囲まれている場合, MDシミュレーションでは暗黙のうちに考慮される遮蔽効果や表面張力といった平均力も, この分子内力に含まれてしまう点である. MDシミュレーションから直接得られるのは $f^i(t)$ と $v(t)$ だけであり, 未知数3に対し, 式(8)を含めても方程式は2つしか得られない. これは, 通常のMDシミュレーションだけでは, 多粒子系で, 溶質の摩擦抵抗係数を複数の局所的寄与に分割することは不可能であることを意味する.

そこで, 本研究では, 本シミュレーションとは別に, 本シミュレーションと溶質構造が同じで溶媒構造が異なる別のシミュレーションを実行する場合を考えた. 今回の目的では, その別のシミュレーションは, 溶質構造の自由度を本シミュレーションで得られた構造を元に完全に凍結し, 溶媒構造のみを動かすMDシミュレーションで代用可能である. そのようなシミュレーションは, Bellyダンスに似ていることから「Belly法」と呼ばれる¹⁹⁾.

Belly法で得られる溶質上のあるサイトにかかる作用力 $f_{\text{belly}}^i(t)$ には, 次の方程式が成り立つ:

$$f_{\text{belly}}^i(t) = f_{\text{belly,EX}}^i(\mathbf{q}(t)) + f_{IN}^i(\mathbf{q}(t)). \quad (12)$$

ここで, $f_{\text{belly,EX}}^i(\mathbf{q}(t))$ は摩擦抵抗力とランダム力の総和である分子外力を示す. Belly法では本シミュレーションと溶質構造を同じにしているため, 溶質構造に依存する分子内力 $f_{IN}^i(\mathbf{q}(t))$ は共通である. 一方, 溶媒構造は本シミュレー

ションとは相関しない別の構造を有していると仮定すると、本シミュレーションでの作用力や重心速度とBelly法の分子外力は無相関である。したがって、次式が成り立つ:

$$\begin{cases} \langle f^i(0) \cdot f_{\text{belly,EX}}^i(\mathbf{q}(t)) \rangle = 0 \\ \langle v^i(0) \cdot f_{\text{belly,EX}}^i(\mathbf{q}(t)) \rangle = 0 \end{cases} \quad (13)$$

これで、未知数 $K^i(t), f_{\text{R}}^i(t), f_{\text{belly,EX}}^i(\mathbf{q}(t)), f_{\text{IN}}^i(\mathbf{q}(t))$ の4個に対して、式(8), (11), (12), (13)の4つの方程式が存在し、これらの方程式を解くことが可能となった。便宜上、GLE、つまり、式(3)を考慮してこれらの方程式を解くと、次式が得られた:

$$K^i(t) = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \left[\langle \{f^i(0) - f_{\text{belly}}^i(0)\} \cdot F(t) \rangle + \int_0^t d\tau \Gamma(\tau) \langle \{f^i(0) - f_{\text{belly}}^i(0)\} \cdot v(\tau - t) \rangle \right]. \quad (14)$$

導出やBelly法の詳細は、文献¹⁴⁾を参照。ここで、摩擦核 $\Gamma(t)$ は、先行研究によって導出法が存在する。本研究では、Kowalikらによって開発された方法を利用した²⁰⁾。これで、 $K^i(t)$ をMDシミュレーションから計算することが可能となり、式(9)で示される通り、得られた寄与核を積分することで、ある i サイトの摩擦抵抗係数への寄与を計算することが可能となった。ここまでの、摩擦抵抗係数分割法の解説である。

3. MDシミュレーション

今回は、摩擦抵抗係数分割法を298.15 K, 10^5 Paを想定した水中のフラレノール類 $\cdot C_{60}(\text{OH})_n$ ($n=2,12,28$)に対して適用した。フラレノールは、ヒドロキシ基が形成する水素結合による水和変化を期待して採用された。図1は、今回使用したフラレノール類のOH基を付加した場所をフラレレンの展開図を利用して示している。赤い丸で示された箇所にはOH基が付加された箇所を示している。サイトが識別できるように1から60の共通の番号を割り振った。水分子の力場はSPC/E²¹⁾、溶質の力場はgaff2を使用した。溶質の部分電荷は、AM1/BCC²²⁾電荷を使用した。解析に使用したシミュレーションは、NVT条件下で、合計1から3 μs の長さでGROMACS²³⁾を使用して実行された。

MDシミュレーションのボックスには周期境界条件を課している。周期境界条件を課すと、MDシミュレーションから得られる拡散係数 D_{MD} はシミュレーションボックスサイズ L の逆数に依存し、実験値と比較可能なボックスサイ

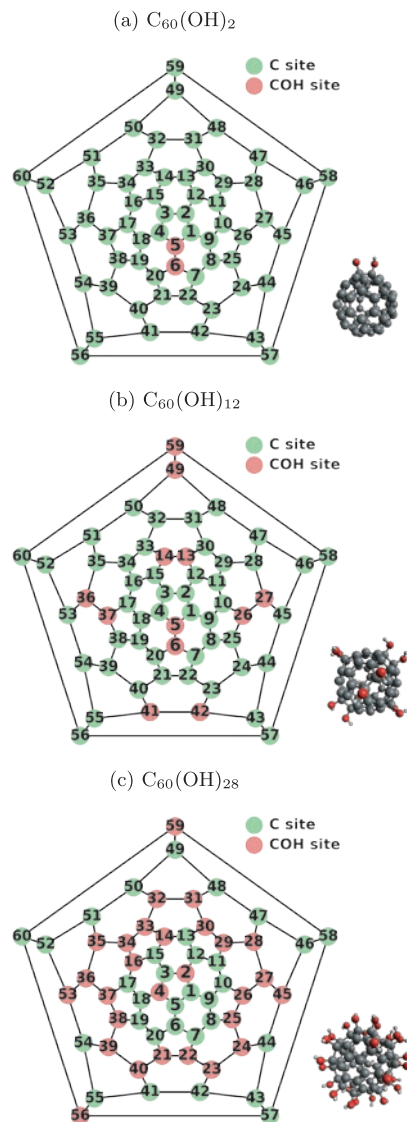


図1: Structures of fullererols. Red and green circles indicate COH sites with attached OH groups and C sites, respectively. From top to bottom, the structures of $C_{60}(\text{OH})_2$, $C_{60}(\text{OH})_{12}$, and $C_{60}(\text{OH})_{28}$ are shown. Reprinted with modification from T. Iwashita, Y. Uematsu, M. Terazima and R. Akiyama, J. Chem. Phys. 161, 244907 (2024), with the permission of AIP Publishing.

ズが無限大サイズの場合の拡散係数 D_0 から逸脱してしまう。その依存性の補正式はYehとHummerらにより明示的に次式で与えられる²⁴⁾。

$$D_0 = D_{\text{MD}} + \frac{k_{\text{B}}T\xi}{6\pi\eta L} - \frac{2k_{\text{B}}TR^2}{9\eta L^3} \quad (15)$$

ここで、 $\xi=2.837297$ 。第3項は通常無視されることが多いが、今回のように一つの溶質に対して、小さなボックスを使用する場合、大きな影響を持つ場合がある²⁵⁾。そこで、本研究で示す全ての拡散特性は、式(15)の第3項も含

めた補正を行なっている. 式(14)から得られた寄与値 κ^i に関しても, 以下の補正を行い, 周期境界条件の影響を除去した寄与値 κ_0^i を得た.

$$\kappa_0^i = \frac{D_{\text{pbc}}}{D_0} \kappa^i \quad (16)$$

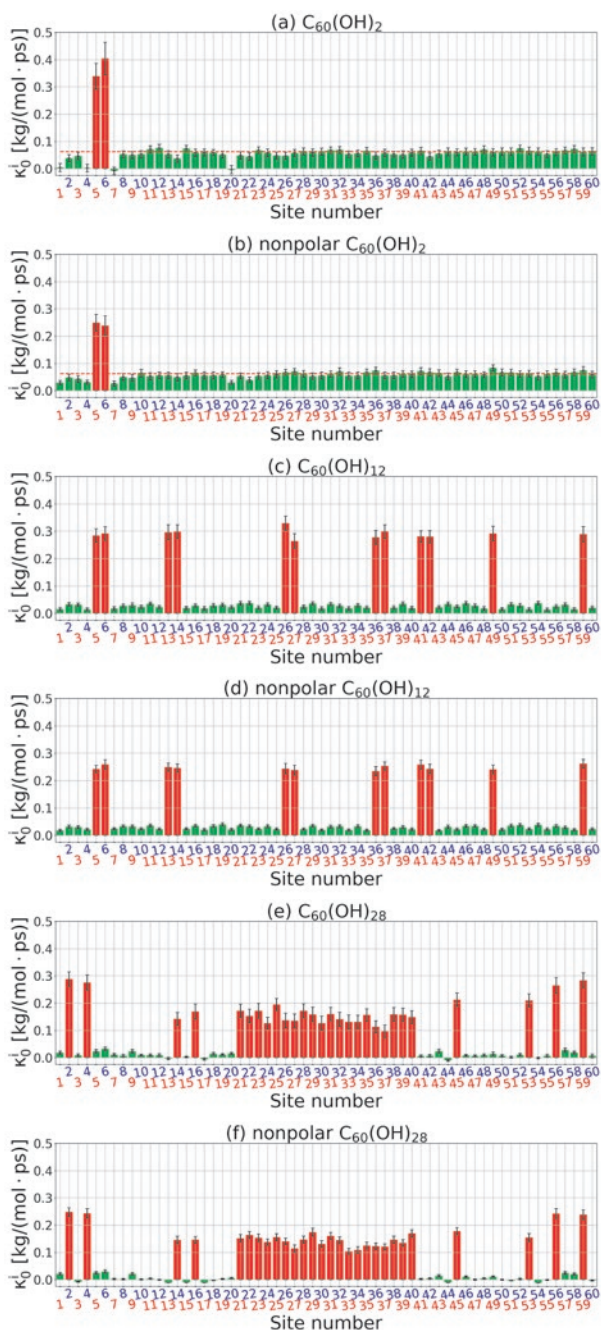


図2: Results of applying the decomposition method¹⁴⁾. The vertical axis represents the magnitude of each site's contribution, and the horizontal axis (site numbers 1–60) corresponds to the numbering in the extended fullerene graph show in Fig. 1. Red and green bars represent COH sites and C sites, respectively. From top to bottom, the results for $C_{60}(OH)_2$, $C_{60}(OH)_{12}$, and $C_{60}(OH)_{28}$ are shown, each with the polar model followed by the non-polar model. Reprinted with modification from T. Iwashita, Y. Uematsu, M. Terazima and R. Akiyama, J. Chem. Phys. 161, 244907 (2024), with the permission of AIP Publishing.

4. 摩擦抵抗係数分割法のフラレーン, 及び, フラレノールへの適用

4.1 摩擦抵抗係数分割法の適用結果

図2は, 摩擦抵抗係数分割法を水中のフラレノール類 $C_{60}(OH)_n$ ($n=2, 12, 28$) に適用した結果である. 各棒グラフはサイトごとの摩擦抵抗係数への寄与を示し, 赤棒がCOHサイト (OH基付加部位), 緑棒がCサイトを表す. 横軸はサイト番号であり, 図1の展開図の番号に対応している. 水素結合などの静電相互作用の影響を調べるため, 溶質上の部分電荷をゼロにし, 分極率を強制的にゼロに設定したモデルでも計算を行った. 本稿ではこれを「無極性 (nonpolar)」溶質, 通常のモデルを「極性あり」溶質と呼ぶ.

まず $C_{60}(OH)_2$ の結果を見ると, COHサイトで寄与が大きいことがわかる. また, 無極性モデルと比較すると, 水素結合を形成できる極性ありのCOHサイトの方が寄与が大きい. これは, 水素結合の形成が拡散係数を低下させる方向に働くことを示している. 一方, COHサイト近傍のCサイト (サイト番号=1, 4, 7, 20) では, 極性ありの方が寄与が小さい. これは, OH基が水素結合を形成することで周囲の水分子が奪われ, Cサイトの寄与が減少したためと考えられる. この「水分子の奪い合い」は $C_{60}(OH)_{12}$ や $C_{60}(OH)_{28}$ の結果では弱まり, 極性あり・無極性間の差が小さくなることが確認できる. $C_{60}(OH)_{12}$ や $C_{60}(OH)_{28}$ の結果の無極性・極性ありの場合の違いが分かりにくいいため, CまたはCOHサイトの区分で寄与値を集計した結果を図3に示す. 図3を見ると, COHサイトの寄与値が $C_{60}(OH)_{12}$ や $C_{60}(OH)_{28}$ のどちらの場合でも極性ありの方が大きくなっている. したがって, 全てのフラレノール類においてOH基が水素結合を形成できる場合, そのOH基は摩擦係数を増大させ, 拡散係数を減少させる方向に寄与している.

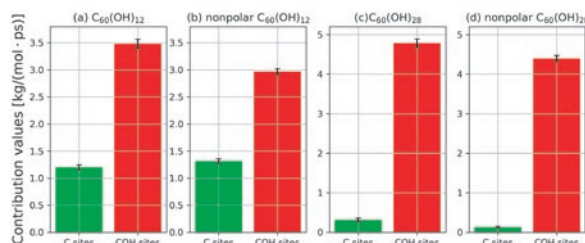


図3: Results of applying the decomposition method for $C_{60}(OH)_{12}$ and $C_{60}(OH)_{28}$, summed over the C and COH site groups [14]. Green bars represent the total contributions from C sites, and red bars represent those from COH sites. From left to right, the results for $C_{60}(OH)_{12}$ and $C_{60}(OH)_{28}$ are shown, each with the polar model followed by the non-polar model. Reprinted with modification from T. Iwashita, Y. Uematsu, M. Terazima and R. Akiyama, J. Chem. Phys. 161, 244907 (2024), with the permission of AIP Publishing.

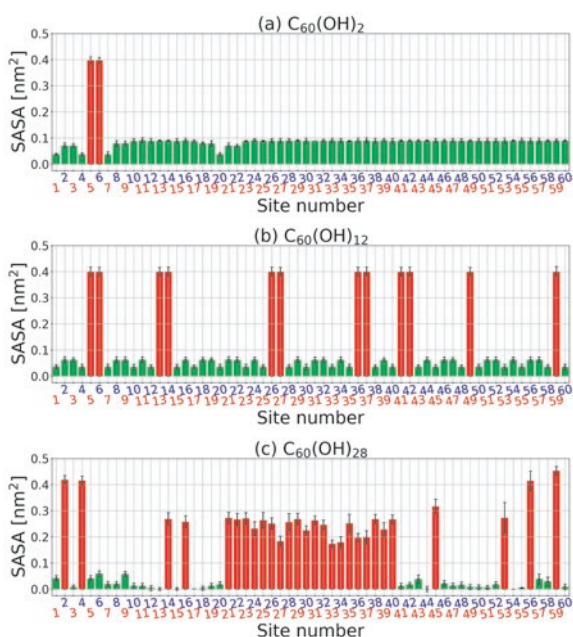


図4: Results of the solvent-accessible surface area (SASA) calculations [14]. The vertical axis represents the SASA value for each site, and the horizontal axis (site numbers 1–60) corresponds to the numbering in the extended fullerene graph shown in Fig. 1. Red bars indicate COH sites, and green bars represent C sites. From top to bottom, the results for $C_{60}(OH)_2$, $C_{60}(OH)_{12}$, and $C_{60}(OH)_{28}$ are shown. Reprinted from T. Iwashita, Y. Uematsu, M. Terazima and R. Akiyama, *J. Chem. Phys.* 161, 244907 (2024), with the permission of AIP Publishing.

さらに注目すべきは、水素結合できない無極性モデルでのOH基でも大きな寄与を示す点である。その原因を調べるため、GROMACSのgmx sasaを用いて溶媒接触可能表面積 (Solvent-Accessible Surface Area, SASA) を計算した。結果は図4に示すとおりであり、縦軸が各サイトの表面積、横軸がサイト番号を表す。式(14)からわかるように、摩擦抵抗係数分割法は表面積を明示的には用いていない。しかし図2(d)–(f)と図4(a)–(b)のそれぞれの比較から、全てのフラレノール類の無極性モデルにおいて寄与値と表面積との間に強い相関があることがわかる。この結果は、表面積の大きさ、すなわち表面の粗さも拡散特性に強く影響することを示している。

4.2 フラーレン、及び、フラレノールの拡散特性の集計結果

図5は、フラレレンおよびフラレノールの拡散特性をまとめたものである。左から順に、拡散係数、摩擦抵抗係数、流体力学半径をOH基の数に対してプロットしている。拡散係数は、溶質の重心速度の自己相関関数から計算し、式(15)による補正を行うことで求めた。摩擦係数と流体

力学半径は、得られた拡散係数をもとに、アインシュタイン-スモルコフスキーの式およびSE則を用いてそれぞれ算出した。ここで、摩擦抵抗係数については、図2で示した寄与値の総和からも独立して算出し、両者が一致することを確認している。

拡散係数はOH基の数の増加に伴い小さくなっている。一方、摩擦抵抗係数および流体力学半径は、OH基の数が増えるにつれて増加している。フラレレンと $C_{60}(OH)_{28}$ の拡散係数を比較すると、その比は約1.37倍であり、寺嶋らによるLOV2-linkerタンパク質を用いた実験で観測された約1.3倍の拡散係数変化と良く対応する結果となっている³⁾。無極性モデルとの比較から、この変化のおよそ半分は静電相互作用に由来することがわかる。さらに摩擦抵抗係数分割法の結果からは、水素結合の形成に伴う局所的な溶質-溶媒間相互作用が寄与していることが明確に示されている。流体力学半径の結果において、×印で示したプロットは溶質構造から計算される慣性半径を表している。無極性モデルでは、流体力学半径と慣性半径の挙動が良く一致しており、フラレレンと $C_{60}(OH)_{28}$ の拡散係数の差の残り半分は溶質半径の効果と考えられる。しかし、摩擦抵抗係数分割法の結果からは、溶質の表面粗さが拡散特性と強く相関していることも示されている。そのため、より粗い表面をもつタンパク質などの系では、表面粗さの効果が単純な溶質半径の影響から逸脱する傾向が強いと考えられる。

摩擦抵抗係数や流体力学半径の結果を無極性モデルと極性ありモデルで比較すると、フラレレンの値との差から、OH基付加による増加分と静電相互作用による増加分がほぼ同程度であることがわかる。これは、OH基を付加した効果と、OH基と同程度のサイズをもつ水分子が水素結合を形成する効果とが、拡散特性に及ぼす影響においてほぼ等しいことを示唆している。さらに、水素結合の寄与が局所的な寄与として計算できることも踏まえると、「水素結合の形成により溶質に水分子がくっつくことにより拡散係数が低下する」という描像が成り立つ可能性がある。

それぞれのフラレノール類の水分子との水素結合数を計算した結果を表1の第2列に示す。ここで水素結合は、以下の条件を同時に満たすものと定義した。

1. ドナー酸素とアクセプター酸素間の距離が閾値： $R_{O-O}^c = 0.388\text{nm}$ よりも短い。
2. ドナー水素とアクセプター酸素間の距離が閾値： $R_{O-H}^c = 0.240\text{nm}$ よりも短い。
3. O-H \cdots Oの角度が 30° よりも小さい。

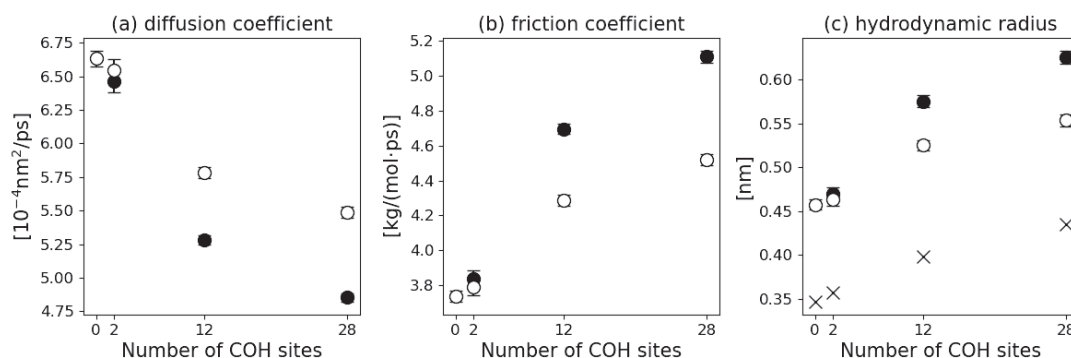


図5 : Summary of the diffusion properties of fullerene and fullerenols¹⁴⁾. From left to right, the diffusion coefficient, friction coefficient, and hydrodynamic radius are plotted as functions of the number of hydroxyl groups. Closed circles represent the results of the polar model, while opened circles represent those of the non-polar model. The crosses in (c) indicate the gyration radius. Reprinted from T. Iwashita, Y. Uematsu, M. Terazima and R. Akiyama, J. Chem. Phys. 161, 244907 (2024), with the permission of AIP Publishing.

同様の定義はFerrarioら²⁶⁾やKeshriら²⁷⁾によっても用いられている。表1の第3列には、無極性モデルと極性ありモデルの摩擦抵抗係数の差を、得られた水素結合数で割った結果、つまり、結合一個あたりの摩擦抵抗係数の増加量を示している。増加量のオーダーは、全てのフラレノールで大まかに一致している。しかし、 $C_{60}(\text{OH})_{28}$ の結果だけ、他よりも大きな値を示している。図3を見ると、 $C_{60}(\text{OH})_{28}$ のCサイトが無極性モデルよりも上昇していることがわかる。これは、OH基を多く付加したことで、土台となる炭素原子が強く分極し、炭素-水分子間の相互作用が引力的に強くなったためであると考えられる。そこで、この上昇分を差し引いて、再計算すると、 $0.021 \text{ kg}/(\text{mol}\cdot\text{ps})$ という他のフラレノールと同等な値が得られた。したがって、フラレノールの構造に関わらず、摩擦係数の増加分が水素結合数に比例している。

5. 摩擦抵抗係数分割法の人工フラレレンモデルへの適用

フラレノールを用いたモデル計算により、水素結合や溶質の表面粗さが拡散係数に大きな影響を及ぼすことが確認された。しかし、表面粗さの寄与が大きいため、 $C_{60}(\text{OH})_{12}$ や $C_{60}(\text{OH})_{28}$ のような系では変化の判別が難しい場合もあった。そこで、表面粗さの影響を抑える目的で、OH基を付加せずにフラレレン上に直接電荷を配置した人工フラレレンモデルを作成し、計算を行った。このモデルでは、サイト番号5, 13, 26, 36, 43, 59に正電荷を、サイト番号6, 14, 27, 37, 42, 49に負電荷を配置し、両者が隣接するように設定した。電荷の絶対値には、SPC/E水モデルの

表1 : Average number of hydrogen bonds between water and fullerenols: $n_{\text{HB}}^{14)}$, and the increase in the frictional resistance coefficient per hydrogen bond. Reprinted with modification from T. Iwashita, Y. Uematsu, M. Terazima and R. Akiyama, J. Chem. Phys. 161, 244907 (2024), with the permission of AIP Publishing.

Solute	n_{HB}	Increase $[\text{kg}/(\text{mol}\cdot\text{ps})]$
$C_{60}(\text{OH})_2$	2.7	0.018
$C_{60}(\text{OH})_{12}$	16.2	0.025
$C_{60}(\text{OH})_{28}$	18.2	0.032

OHベクトルから得られる結合双極子モーメントに基づき0.3031を用いた。まず、大きな摩擦抵抗係数の変化にならないことについては、電荷を持った部分が溶媒である水に大きく露出していないことから予測可能であった。しかし、この計算の結果、当初の我々の予想に反して、人工フラレレンの摩擦抵抗係数は $3.57 \pm 0.03 \text{ kg}/(\text{mol}\cdot\text{ps})$ となり、フラレレンの摩擦抵抗係数である $3.74 \pm 0.03 \text{ kg}/(\text{mol}\cdot\text{ps})$ よりもわずかではあるが小さい値を示した。

図6に、人工フラレレンモデルに対して摩擦抵抗係数分割法を適用した結果を示す。緑棒が無電荷、赤棒が正電荷、青棒が負電荷のCサイトの寄与値を示す。正電荷を帯びたサイトは、摩擦抵抗係数を増加させ、拡散係数を低下させる方向に寄与している。しかし、負電荷を帯びたサイトでは、摩擦抵抗係数を減少させる方向に寄与していることがわかる。摩擦抵抗係数分割法の結果から、人工フラレレンモデルにおける摩擦抵抗係数の低下（すなわち拡散係数の上昇）は、負電荷に起因することが示された。一方で、その機構の詳細は明らかでない。そこでまず、無電荷・正電荷・負電荷のCサイト中心と水分子酸素原子中心との動径密度分布関数を評価した。結果は、図7に示した。全体の傾向はほとんど変わらない。しかし、図7の挿

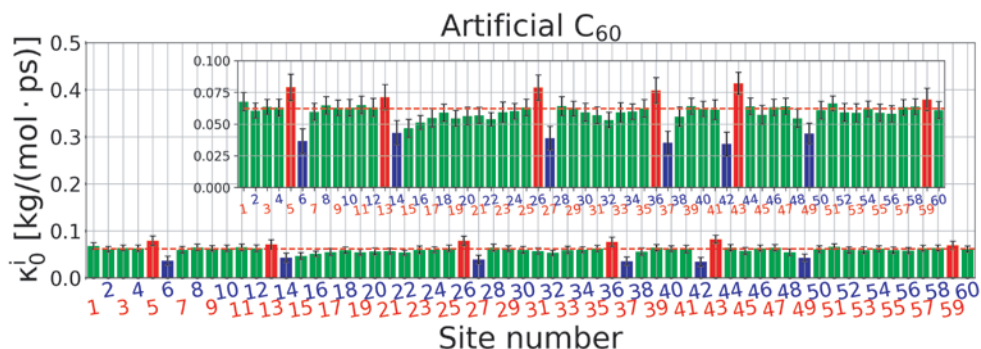


図6: Results of applying the frictional resistance coefficient decomposition method to the artificial fullerene model [14]. Red, blue, and green bars represent positively charged C sites, negatively charged C sites, and neutral C sites, respectively. The inset shows an enlarged view for the result. Reprinted from T. Iwashita, Y. Uematsu, M. Terazima and R. Akiyama, J. Chem. Phys. 161, 244907 (2024), with the permission of AIP Publishing.

入図で示すように、わずかではあるが正電荷および負電荷の双方の場合で第一ピークの増大が見られる。さらに、負電荷の方が僅かに高くなっている。この結果は、電荷サイトと水分子との相互作用が水素結合を形成するほどではないものの、弱く引力的に働いていることを示唆する。したがって、今回の摩擦抵抗係数低下の原因は、単に溶媒と溶質の接触の増減などの溶媒-溶質相互作用の変化では説明できない。

次に、周囲の水構造を評価するため、水の四面体性を表す指標の一つである四面体秩序パラメータ q_4 を解析した²⁸⁾。 q_4 は次のように書ける。

$$q_4 = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left(\cos \psi_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (17)$$

ここで、 i は注目する水分子、 j, k は最近接の4つの酸素原子の組み合わせ、 ψ_{ijk} は分子 i を頂点とするO-O-O角である。 $q_4 = 1$ は完全な四面体配置を、ランダム配置では $q_4 = 0$ に近い値をとる。図8には、無電荷・正電荷・負電荷の各Cサイト中心からの距離に対する q_4 の空間平均を示す。負電荷近傍では q_4 が低下する領域 ($r = 0.3$ nm周辺)が見られる。一方、正電荷近傍では同様な低下は見られず、無電荷の結果と同様な傾向を示す。したがって、負電荷の存在により周囲の水素結合ネットワーク構造の一部が乱れ、その結果として局所粘度が低下し、摩擦寄与の減少に結びついている可能性が示唆される。

6. まとめ

MD シミュレーションにおいて、溶質の摩擦抵抗係数を溶質表面の各サイトごとの局所的寄与に分割する手法: 摩

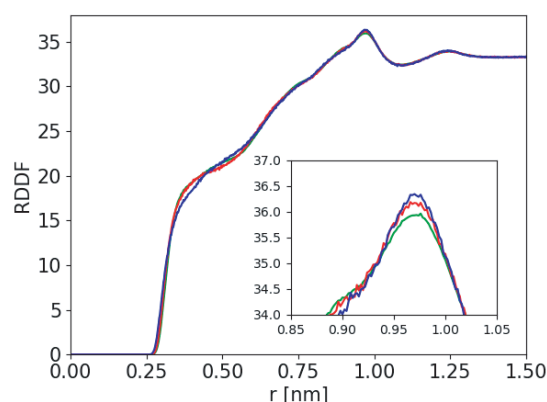


図7: Radial density distribution functions between the centers of neutral, positively charged, and negatively charged C sites and the oxygen atoms of water molecules. The green, red, and blue curves represent the results for neutral, positive, and negative sites, respectively. The inset shows an enlarged view around the first peak.

擦抵抗係数分割法を開発し、水中のフラレノール類のモデル計算に適用した。その結果、水素結合の拡散特性への寄与を局所的に評価できる。また、溶質表面積の解析との比較から、表面の粗さも拡散特性に大きく寄与することが示された。さらに、拡散特性を集計すると、フラレンと $C_{60}(OH)_{28}$ の拡散係数の比として約1.37倍が得られた。この値は、寺嶋らのタンパク質の小さな構造変化による拡散係数の比と同程度であり、溶質分子サイズが変化しなくとも水和変化によって拡散係数が大きく変化することを示している。寺嶋らの実験結果との比較・議論が可能領域にあることが示唆された。今後、実験結果の詳細な検証のためには、タンパク質モデルを用いた計算が必要である。

一方、人工フラレンモデルの計算では、水と溶質の静電相互作用が摩擦抵抗係数の減少を引き起こすことがあるという当初の我々の予想とは逆の結果が得られた。

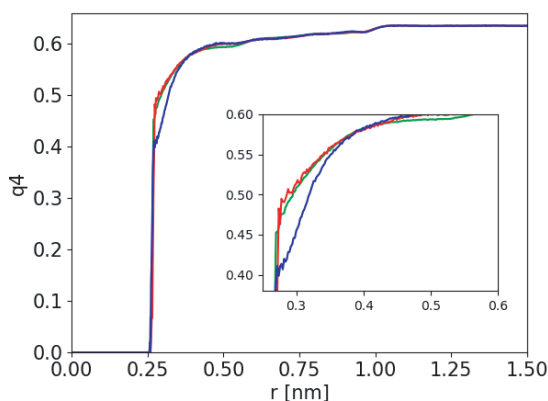


図8: Spatial average of q_4 as a function of the distance from the centers of neutral, positively charged, and negatively charged C sites. The green, red, and blue curves represent the results for neutral, positive, and negative sites, respectively. The inset shows an enlarged view around $r = 0.3$ nm

しかし摩擦抵抗係数分割法により、その原因となる箇所が特定され、さらなる解析で周囲の水素結合ネットワークの乱れが関与していることが示唆された。この機構が単なるアーティファクトであるのか、それとも現実に再現可能な現象であるのかについては、今後さらに検討する必要がある。

7. 謝辞

本研究は、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費補助金 (課題番号JP23K04523, JP22K03558, JP19H01863) および天野工業技術研究所からの研究助成を受けて実施されました。また、九州大学リーディング人材育成フェローシップ制度の支援に感謝いたします。計算は、それぞれ日本の岡崎・計算科学研究センター (課題番号24-IMS-C083) および九州大学情報基盤研究開発センターにおいて実施しました。

参考文献

- 1) A. Einstein. Zur theorie der brownischen bewegung. *Ann. Phys.*, 324(2):371–381, 1906.
- 2) N. Tomokazu and M. Terazima. A novel method for study of protein folding kinetics by monitoring diffusion coefficient in time domain. *Biophys. J.*, 85(3):1876–1881, 2003.
- 3) T. Eitoku, Y. Nakasone, D. Matsuoka, S. Tokutomi, and M. Terazima. Conformational dynamics of phototropin 2 lov2 domain with the linker upon photoexcitation. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(38):13238–13244, 2005. PMID: 16173753.

- 4) Y. Nakasone, T. Eitoku, D. Matsuoka, S. Tokutomi, and M. Terazima. Dynamics of conformational changes of arabidopsis phototropin 1 lov2 with the linker domain. *J. Mol. Biol.*, 367(2):432–442, 2007.
- 5) M. Terazima. Time-dependent intermolecular interaction during protein reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:16928–16940, 2011.
- 6) K. Tanaka, Y. Nakasone, K. Okajima, M. Ikeuchi, S. Tokutomi, and M. Terazima. Time-resolved tracking of interprotein signal transduction: synechocystis pixd–pixe complex as a sensor of light intensity. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(20):8336–8339, 2012. PMID: 22563901.
- 7) S. Choi, Y. Nakasone, K. J. Hellingwerf, and M. Terazima. Photochemical reactions of the lov and lov-linker domains of the blue light sensor protein ytva. *Biochemistry*, 55(22):3107–3115, 2016.
- 8) A. Takakado, Y. Nakasone, K. Okajima, S. Tokutomi, and M. Terazima. Light-induced conformational changes of lov2-kinase and the linker region in arabidopsis phototropin2. *J. Phys. Chem. B*, 121(17):4414–4421, 2017. PMID: 28387114.
- 9) Y. Nakamura, A. Yoshimori, and R. Akiyama. A perturbation theory for friction of a large particle immersed in a binary solvent. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 81(Suppl.A):SA026, 2012.
- 10) Y. Nakamura, A. Yoshimori, and R. Akiyama. Effects of the solvation structure on diffusion of a large particle in a binary mixture studied by perturbation theory. *J. Mol. Liq.*, 200:85–88, 2014.
- 11) Y. Nakamura, A. Yoshimori, and R. Akiyama. Perturbation theory of large-particle diffusion in a binary solvent mixture. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 83(6):064601, 2014.
- 12) Y. Nakamura, A. Yoshimori, R. Akiyama, and T. Yamaguchi. Stick boundary condition at large hard sphere arising from effective attraction in binary hard sphere mixtures. *J. Chemput. Phys.*, 148(12):124502, 2018.
- 13) Y. Nakamura, A. Yoshimori, and R. Akiyama. Solvation effects on diffusion processes of a macromolecule: Accuracy required for radial distribution function to calculate diffusion coefficient. *J. Chemput. Phys.*, 154(8):084501, 2021.
- 14) T. Iwashita, Y. Uematsu, M. Terazima, and R. Akiyama. Decomposition of friction coefficients to analyze hydration effects on a $C_{60}(OH)_n$. *J. Chem. Phys.*, 161(24):244907, 2024.
- 15) H. Mori. Transport, Collective Motion, and Brownian Motion. *Prog. Theor. Phys.*, 33(3):423–455, 03 1965.
- 16) R. Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Rep. Prog.*

- Phys.*, 29(1):255, 1966.
- 17) T. Yamaguchi and Y. Kimura. Effects of solute-solvent and solvent-solvent attractive interactions on solute diffusion. *Mole. Phys.*, 98(19):1553–1563, 2000.
- 18) T. Yamaguchi, N. Matubayasi, and M. Nakahara. A mode-coupling approach to the attractive interaction effect on the solute diffusion in liquids. *J. Chem. Phys.*, 115(1):422–432, 07 2001.
- 19) L. X. Dang, K. M. Merz Jr. and P. A. Kollman. Free energy calculations on protein stability: Thr-157. fwdarw. val- 157 mutation of t4 lysozyme. *J. Am. Chem. Soc.*, 111(22):8505–8508, 1989.
- 20) B. Kowalik, J. O. Daldrop, J. Kappler, J. C. F. Schulz, A. Schlaich, and R. R. Netz. Memorykernel extraction for different molecular solutes in solvents of varying viscosity in confinement. *Phys. Rev. E*, 100:012126, 2019.
- 21) S. Chatterjee, P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, and R. M. Lynden-Bell. A computational investigation of thermodynamics, structure, dynamics and solvation behavior in modified water models. *J. Chem. Phys.*, 128(12):124511, 03 2008.
- 22) A. Jakalian, D. B. Jack, and C. I. Bayly. Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. am1-bcc model: Ii. parameterization and validation. *J. Comput. Chem.*, 23(16):1623–1641, 2002.
- 23) M. Abraham, B. Hess, D. van der Spoel, and E. Lindahl. Gromacs – 2021.4. The GROMACS development teams at the Royal Institute of Technology and Uppsala University, Sweden. 2021.
- 24) I. -C. Yeh and G. Hummer. Systemsize dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. *J. Phys. Chem. B*, 108(40):15873–15879, 2004.
- 25) T. Iwashita, M. Nagao, A. Yoshimori, M. Terazima and R. Akiyama. Usefulness of higher-order systemsize correction for macromolecule diffusion coefficients: A molecular dynamics study. *Chem. Phys. Lett.*, 807:140096, 2022.
- 26) M. Ferrario, M. Haughney, I. R. McDonald, and M. L. Klein. Molecular-dynamics simulation of aqueous mixtures: Methanol, acetone, and ammonia. *J. Chem. Phys.*, 93(7):5156–5166, 10 1990.
- 27) S. Keshri and B. L. Tembe. Thermodynamics of hydration of fullerols [C60(OH)_n] and hydrogen bond dynamics in their hydration shells. *J. Chem. Phys.*, 146(7):074501, 02 2017.
- 28) J. R. Errington and P. G. Debenedetti. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, 409(6818):318–321, 2001.

溶質周囲の水分子の協調運動と溶質に及ぼす影響

緒方 浩二

2025年8月31日受付, 2025年10月29日受理

生体高分子（例えば蛋白質）の周囲には多数の水分子が存在しており、それらの挙動を明らかにすることは、物理化学的プロセスや生命現象の理解に極めて重要である。蛋白質周囲の水分子は、相互作用によって運動が制限される領域（Hydration Shell）が存在するが、その内部の水分子構造については十分に理解されていない。我々は、MDシミュレーションを用いて蛋白質周囲の水分子を解析した。その結果、Hydration Shell 領域において水分子集団が協調的に運動していることが明らかとなった。さらに、 Na^+ および Cl^- を含む単純化した水和系のシミュレーションにより、Hydration Shell 内の水分子は酸素原子と水素原子がそれぞれ多く含まれる層状構造を形成していることが確認された。

Cooperative dynamics of hydration water and their influence on the solute

Koji Ogata

A large number of water molecules surround biomacromolecules, such as proteins, and elucidating their behavior is crucial for understanding physicochemical processes and biological phenomena. Around proteins, a region known as the hydration shell exists, in which water molecule motions are restricted through interactions; however, the structural characteristics of water molecules within this region remain poorly understood. In this study, we employed molecular dynamics (MD) simulations to analyze water molecules surrounding proteins. The results revealed that, within the hydration shell region, water molecule ensembles exhibit cooperative motion. Furthermore, simulations of simplified hydrated systems containing Na^+ and Cl^- ions demonstrated that water molecules in the hydration shell adopt a layered structure, in which oxygen and hydrogen atoms are enriched in distinct layers.

キーワード：水分子; 水和殻; 協調運動; 分子動力学シミュレーション

Water molecules; Hydration Shell; Cooperative dynamics; MD simulation

1. はじめに

蛋白質の周りには沢山の水分子が存在し、蛋白質の構造の維持や機能を促進する役割を果たしている (Levy and Onuchic, 2004, 2006; Bellissent-Funel et al., 2016)。これらの水は、大きく分けてHydration Shellと呼ばれる蛋白質と相互作用を行っている数層からなる水の層とBulk Solvent

と呼ばれるそれ以外の水分子に分類される (Frauenfelder et al., 2006; Chen et al., 2008; Laage et al., 2017)。Hydration Shell のサイズは、テラヘルツ分光法などを用いて実験的に測定されている。常温における水分子は、熱揺らぎに起因するブラウン運動様の運動を示すが、これらの実験解析から、Hydration Shell 領域に存在する水分子においても同様の運動が観察されることが明らかとなっている。

連絡先

緒方 浩二

山陽小野田市立山口東京理科大学 薬学部

〒756-0884 山口県山陽小野田市大学通1丁目1-1

Tel: 0836-88-3500 (内線 109)

Email: ogatak@rs.socu.ac.jp

1) 山陽小野田市立山口東京理科大学薬学部

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Sanyo-Onoda City University, Sanyo-Onoda, Japan

その結果、水分子は蛋白質への結合と解離を繰り返していることが示されている (Chen et al., 2008; Shi et al., 2023). これらの水分子の運動が蛋白質-化合物, 又は, 蛋白質-蛋白質複合体形成のメカニズムに強く関わっていることは物理化学的, 或いは, 生化学的な実験や分子動力学 (MD) シミュレーションなどにより明らかにされている (Shi et al., 2023; Bagchi, 2005; Ebbinghaus et al., 2007). 従って, 分子周囲の水分子の運動は, 蛋白質と化合物, さらに蛋白質間の結合および解離に大きな影響を及ぼすことが示唆される. これらの詳細な解析は, 蛋白質-化合物間および蛋白質-蛋白質間の認識機構の解明に寄与すると考えられる. さらに, 得られた知見は創薬分野における分子標的薬の開発を加速させ, 同分野への大きな貢献につながることを期待される.

本稿では, シミュレーション結果に基づき, 解析した Hydration Shell 内の水分子の振る舞いとその構造について考察する. 前半では, グリッドベースの主成分分析法 (Grid-based Principal Component Analysis, GBPCA) (Ogata, 2021) による解析結果を説明し, 集団の水分子の協調性と主成分 (PC) モードの構造に関する考察を述べる. 後半ではイオン周囲の水分子の振舞いについて説明し, イオン周囲の相互作用により制限を受けている水分子の範囲の特定を行う. 最後に蛋白質とイオン周囲の水分子の振舞いから Hydration Shell の範囲の同定を行う.

2. GBPCA法による解析

2.1 GBPCA法

蛋白質とその周囲の水分子の動きを観察するために, Grid-based Principal Component Analysis (GBPCA) 法を用いて解析を行った. GBPCA法はシミュレーションの系を一定の大きさの立方体 ($5 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA}$) に分割して, 立方体内に存在する分子の集団の運動モードを主成分分析により解析するものである. 具体的な方法を以下に示す.

今, MDシミュレーションにより得られたトラジェクトリの, 時刻 t に対する i 番目の原子の座標を $\mathbf{x}_i(t)$ とする. この時, 時刻 $t-1$ から t までの原子の変位を

$$\Delta \mathbf{x}_i(t) = m_i (\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_i(t-1)) \quad (1)$$

とする. ここで, m_i は i 番目の原子の質量を表す. k 番目の格子に N 個の原子が存在するとし, これらの原子の変位を

$$\Delta \mathbf{X}_k(t) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N \Delta \mathbf{x}_i(t) \quad (2)$$

とする. 但し, M は k 番目の格子内に存在する原子の質

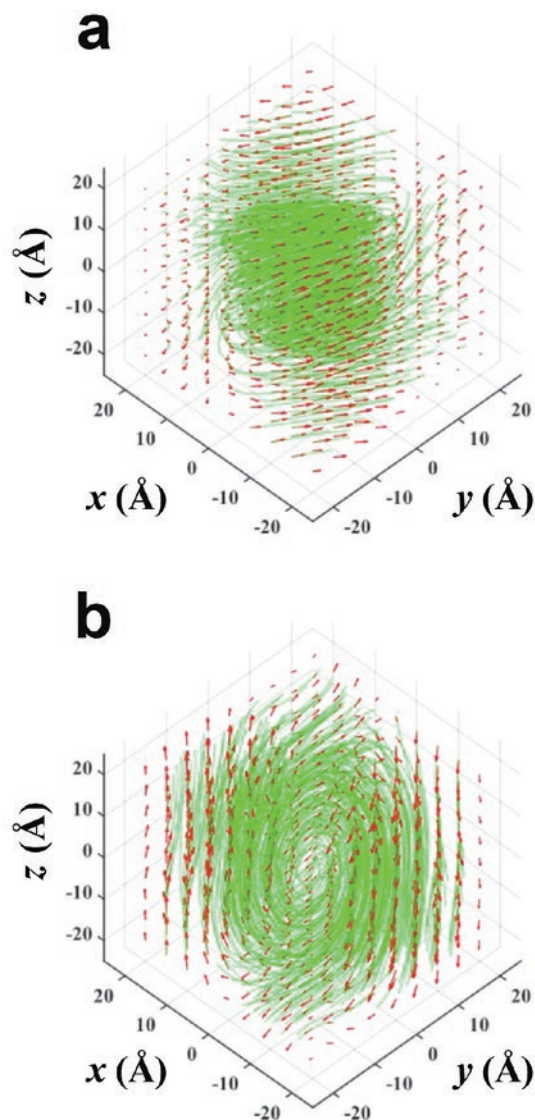


図1: 水分子からなる系のGBPCAの結果 (a) PC4, (b) PC5. 赤の矢印と緑の線はそれぞれ, 各格子点の固有ベクトルを連結して可視化したものを表す.

(Ogata, 2021, *J. Phys. Chem. B*, **125**, 1072-1084を改変)

量の総和である ($M = \sum_{i=1}^N m_i$). ここで, $\Delta \mathbf{X}_k(t)$ の各成分を $\Delta X_k(t) = (\Delta X_{3k-2}(t), \Delta X_{3k-1}(t), \Delta X_{3k}(t))$ と表すと, 各成分から得られる分散共分散行列 $A = \{a_{ij}\}$ は

$$a_{ij} = \langle (\Delta X_i(t) - \langle \Delta X_i(t) \rangle) (\Delta X_j(t) - \langle \Delta X_j(t) \rangle) \rangle \quad (3)$$

と表すことが出来る. この行列を対角化することにより得られる固有値と固有ベクトルを $\Lambda = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{3L}; \lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_{3L}\}$ と $\mathbf{v} = \{\mathbf{v}^1, \mathbf{v}^2, \dots, \mathbf{v}^{3L}\}$ とすると, 得られた \mathbf{v} は格子点の変動の方向を示している. ここで, n 番目の主成分 (PC $_n$) から得られた固有ベクトルを \mathbf{v}^n とし, k 番目の格子に対応する成分を $\mathbf{v}_k^n = (v_{3k-2}^n, v_{3k-1}^n, v_{3k}^n)$ とすると, \mathbf{v}_k^n は k 番目の格子の変動の向きを示し, 更に, その格子内に存在する原子集団の変

動の向きを示していることになる。このPC_nの解析を行うことにより、蛋白質とその周囲の集団の水分子の運動モードを解析することが出来る。

2.2 水分子の解析

水分子のみからなる系のMDシミュレーション結果に基づき、GBPCA法を用いて水分子集団のPCモードを解析した。PCモード全体を観察すると、各格子点上のベクトルは周囲のベクトルと同方向を向いていることが確認された(図1)。これは、各格子点における水分子集団の変位が周囲の集団の変位と相関していることを示している。したがって、水分子集団は周囲と協調した振る舞いを示すと考えられる。

得られたPCモードのベクトルを連結して可視化したところ、PCモード全体は渦状あるいは対称的な構造を形成し、一部にはトーラス様の構造に類似した形態も確認された(図1の緑の線)。これらの構造が形成される理由は現時点では明らかではないが、水に限らず、メタンなどの実分子モデルや相互作用を変化させて人工的に生成した分子においても同様の構造が観察された。また、系の大きさを変えた場合においても、同様の構造が得られることが確認されている(Ogata, 2021)。一方、相互作用を持たない分子では特定の構造形成につながる協調的なPCモードは認められなかった。以上の結果から、分子間に相互作用を有する分子が隣接して存在する場合、それらの分子集団は協調した変位を示し、PCモードが渦状あるいはトーラス状の構造を形成することが示唆される。今後、このような構造が形成される要因のさらなる解明が必要である。

系の中心からおおよそ15 ÅまでのPCモードでは、周囲との協調性が高く明瞭な構造が観察された。この範囲の水分子集団は中心の水分子集団と協調した変位を示していると考えられる。一方、15 Åを超える領域では水分子はバルクと同様の振る舞いを示し、中心との協調性が低下するため、PCモードの構造は不明瞭になる傾向が見られた。以上のことから、中心の水分子集団はおおよそ15 Åの範囲に存在する水分子集団の変位に影響を及ぼしており、すなわち中心の水分子集団に対して約15 Å程度のHydration Shellが形成されていると考えられる。今回の解析では一辺5 Åの立方体を考えているので、立方体の表面から12.5 Å前後の範囲までがHydration Shellであると考えられる。

2.3 水和した蛋白質の解析

水分子の系と同様に、GBPCAによる解析を水和した蛋

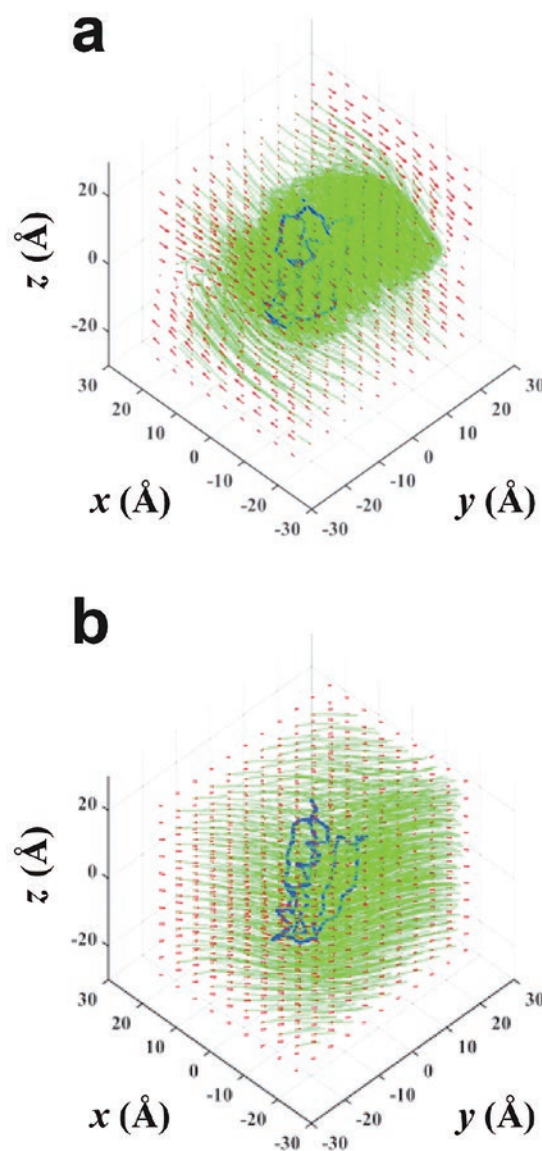


図2：水和されたProtein GとProtein Lのシミュレーションから得られたGBPCAの結果 (a) Protein GのPC4, (b) Protein LのPC5。赤の矢印と緑の線はそれぞれ、各格子点の固有ベクトルを連結して可視化したものを表す。青の線は蛋白質のCAトレースモデルを表す。

(Ogata, 2021, *J. Phys. Chem. B*, **125**, 1072-1084を改変)

白質にも適用した。その結果、水分子の系で観察されたのと同様に、協調的なPCモードが確認された(図2)。さらに、得られたPCモードは渦状あるいはトーラス状の構造を示し、水分子の系の結果と一致していた。蛋白質と水分子の間には相互作用が存在することから、先に述べたように、相互作用を有する分子が隣接して存在する場合に分子集団が協調的な変位を示し、その結果としてPCモードが渦状あるいはトーラス状の構造を形成したものと考えられる。

蛋白質のPCモードを観察すると、表面からおおよそ10 Å

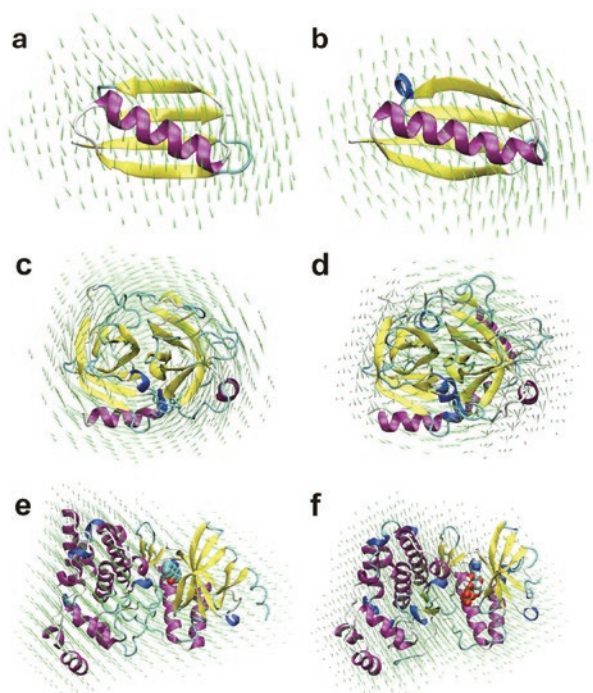


図3：同じフォールドを持つ水和された蛋白質周辺のPCモードの比較。(a) Protein G (PC5), (b) Protein L (PC4), (c) Trypsin (PC4), (d) Thrombin (PC4), (e) JNK1 (PC1), and (f) ERK2 (PC2) (Ogata, 2021, *J. Phys. Chem. B*, **125**, 1072-1084を改変)

の範囲までは明確な構造が確認された。これは、水分子系で観察された中心の水分子集団に対する Hydration Shell の範囲 (約 15 Å) と類似している。以上の結果から、蛋白質の Hydration Shell の範囲はおよそ 10 Å であることが示唆される。

蛋白質に隣接する水分子に対応する各格子点の PC モードを解析したところ、これらの水分子は協調的な PC モードを示すことが確認された。これは、蛋白質周囲の水分子が蛋白質との相互作用の影響を強く受け、柔軟に動く水分子が蛋白質の変位に協調した変位を取るためであると考えられる。シミュレーションにおいて、蛋白質を含む系のエネルギー分布および蛋白質の構造分布が一定であったことから、系は安定した平衡状態にあると考えられる。従って、この協調的な水分子の変位が系の安定化に寄与していると推察される。すなわち、Hydration Shell 内に位置する水分子は蛋白質の安定性に寄与していると考えられる。

同じフォールドを持つタンパク質の PC モードを比較した結果、これらのタンパク質は類似した PC モードを有することが示された (図3)。例えば、Protein G と Protein L では PC5 および PC4 の矢印の方向が類似していた。これは、類似したフォールドを持つタンパク質の表面アミノ酸残

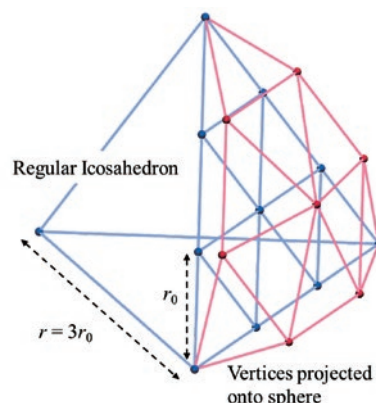


図4：球面にマッピングされた点 r は半径を示し、 r_0 は分割した正三角形の一辺の長さを示す。

基の組成が共通しており、その結果として周囲の水分子集団も類似した PC モードを示すためと考えられる。さらに、複数ドメインから構成されるタンパク質では、各ドメイン内で独立した PC モード構造が観察された。例えば、JNK1 と ERK2 では、図に対して右側に β ストランドを多く含むドメインがあり、左側には α ヘリックスを多く含むドメインが存在する。周囲の水分子集団の変位も各ドメインごとに協調性を示すことが確認された。各ドメインがタンパク質の機能に寄与することから (Bennett et al., 1984; Schulz, 1991)、間接的に Hydration Shell もタンパク質の機能に寄与していると考えられる。これらの結果から蛋白質と周囲の水分子からなる集合体の協調的な変位が、蛋白質の構造と機能に大きく寄与していると考えられる。これらの結果は、液体状態における分子のダイナミクス理解に寄与することが期待される。

3. イオン周囲の水分子の振舞い

3.1 解析方法

ここではイオンを系の中心に配置したものを考え、イオンからの距離に対する双極子モーメント、力、変位 (流入と流出) のベクトルの角度を求める。GBPCA で系を立方体に分割した部分空間を考えたが、ここではイオンからの距離に対する水分子の振舞いの解析を行うことから、下記に示す球面にマッピングされた点の集合を考える。

今、正の整数 m に対して、中心から頂点までの距離 $D_m (= m \text{ Å})$ の正二十面体を考える (図4)。ここで正三角形の各辺を m 個に分割し、分割された点を結ぶことにより得られる三角形の頂点を半径 D_m の球体の表面に射影した点を $\{P^m\}$

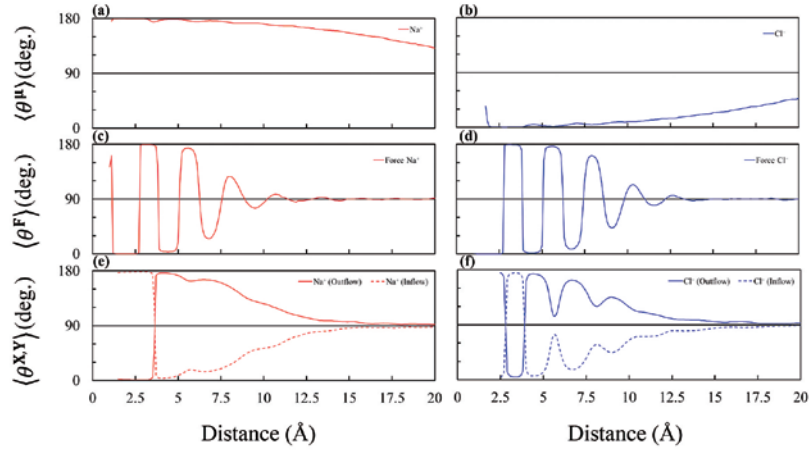


図5：距離に対する双極子モーメントと力のベクトルの勾配の分布 双極子モーメントの勾配 (a) Na⁺, (b) Cl⁻, 力のベクトルの勾配 (c) Na⁺, (d) Cl⁻, 変位のベクトルの勾配 (e) Na⁺, (f) Cl⁻

とする (図4)。この時、半径 D_m 上の球体の点の総数 N_m は $12 + 30(m-1) + 20(m-1)(m-2)/2$ となる。この点 $\{P^m\}$ を溶質を中心とする座標系にマッピングする。

次に、MDシミュレーションから得られた T 個のスナップショットに関して、 i 目目のスナップショットの i 番目の原子を考える。この原子の座標と力をそれぞれ $\mathbf{x}_j(t)$, $\mathbf{f}_j(t)$ とする。また、水分子の双極子モーメントを $\boldsymbol{\mu}_j(t)$ とする。この時、時刻 $1 \leq t \leq T$ における点の双極子モーメント、力の総和を

$$\boldsymbol{\mu}_k^n = \frac{1}{W_k} \sum_{t=1}^T \sum_{j=1}^{M_k(t)} w_j(t) \boldsymbol{\mu}_j(t) \quad (4)$$

$$\mathbf{F}_k^n = \frac{1}{W_k} \sum_{t=1}^T \sum_{j=1}^{M_k(t)} w_j(t) \mathbf{f}_j(t) \quad (5)$$

とする。但し、 $M_k(t)$ は点 P_k^n から半径 r 以内に存在する原子の個数 (双極子モーメントの場合は水分子の個数) で、本研究では水分子のプロブである 1.4 \AA と定めた。また、 w_j は距離に対する重みであり、

$$w_j(t) = \exp\left\{-\alpha \cdot \|\mathbf{x}_j(t) - \mathbf{p}_k^n\|^2\right\} \quad (6)$$

とする。但し、 \mathbf{p}_k^n は原点から点 P_k^n へのベクトルをとする。また、 α はパラメータであり、本研究では $\alpha = 5.0$ と定めた。更に、 W_k は重み w_j の総和、

$$W_k = \sum_{j=1}^{M_k(t)} w_j(t) \quad (7)$$

と定める。

変位に関しては、点 P_k^n に対する原子の流入と流出を考える。時刻 t における原子 i の座標を $\mathbf{x}_i(t)$ とすると、流入 (\mathbf{X}_k^n) と流出 (\mathbf{Y}_k^n) に対応する変位は

$$\mathbf{X}_k^n = \frac{1}{W_k} \sum_{t=1}^T \sum_{j=1}^{M_k(t)} w_j(t) (\mathbf{x}_j(t) - \mathbf{x}_j(t-1)) \quad (8)$$

$$\mathbf{Y}_k^n = \frac{1}{W_k} \sum_{t=1}^T \sum_{j=1}^{M_k(t)} w_j(t) (\mathbf{x}_j(t+1) - \mathbf{x}_j(t)) \quad (9)$$

となる。

ここで、点 P_k^n から溶質の中心に向かうベクトルを \mathbf{w}_k^n とし、 \mathbf{w}_k^n と $\boldsymbol{\mu}_k^n$, \mathbf{F}_k^n , \mathbf{X}_k^n , 及び、 \mathbf{Y}_k^n のなす角をそれぞれ $\theta_{n,k}^\mu$, $\theta_{n,k}^F$, $\theta_{n,k}^V$, $\theta_{n,k}^X$ とする。更に、球体の表面の部分空間上での水分子の同じ半径 D_n 上の点に対して、 $\langle \theta_{n,k}^A \rangle$ ($A = \{\boldsymbol{\mu}, \mathbf{F}, \mathbf{X}, \mathbf{Y}\}$) の平均を $\langle \theta_n^A \rangle$ とする。この $\langle \theta_n^A \rangle$ の解析を行うことにより、溶質周辺の空間における水分子の振舞いを解析することができる。シミュレーションは $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$ の水分子のボックスにNa⁺とCl⁻をひとつずつ入れた系を用いた。

3.2 Na⁺とCl⁻の周囲の水分子の振舞い

Na⁺およびCl⁻の周囲における水分子の双極子モーメント勾配は、Na⁺では 90° 以上、Cl⁻では 90° 以下と、それぞれの電荷に応じた特異的な角度を示した (図5a, 5b)。Na⁺の場合、第一水和層では酸素原子がNa⁺と相互作用するため、水素原子は酸素より外側に配置される。その結果、双極子モーメントは 90° を超える値をとる。さらに、この外側に位置する水素と第二層の酸素が水素結合を形成することで、同様の配置が繰り返され、双極子モーメントの勾配は層ごとに 90° 以上を保つことが確認された。

一方、Cl⁻の場合は電荷が負であるため、第一水和層では水素原子がCl⁻と相互作用し、酸素原子が外側に配置される。その後はNa⁺の場合と同様に層が重なり、結果として双極子モーメントの勾配は 90° 未満となることが示され

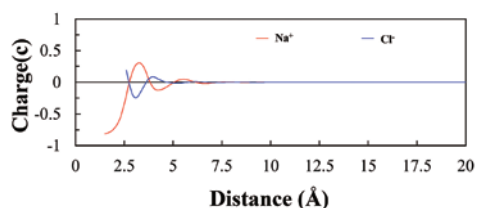


図6：距離に対する電荷の総和の分布

た。これらの結果は分光学的にも同様なものが得られている (Chen et al., 2016; Shelton, 2017)。

次に、 Na^+ および Cl^- の周囲における水分子の力のベクトル勾配を解析した結果、その分布は 0° と 180° を繰り返しつつ、減衰しながら最終的に 90° に収束する傾向が示された (図 5c, 5d)。

Na^+ の場合、第一水和層では酸素原子が Na^+ と相互作用するため引力が働き、勾配は 0° 付近を示す。一方、外側に位置する水素原子には斥力が働き、 180° 付近の勾配をとる。さらに、この水素原子と水素結合を形成する第二水和層の酸素原子には再び引力が働き、勾配は 0° 付近を示す。同様に、外側に位置する水素原子には斥力が働き、 180° に近い値を示す。このような相互作用の繰り返しにより、層ごとに 0° と 180° が交互に現れるが、より外側に位置する水分子はバルク水と同様の挙動を示すため、最終的に力のベクトルの配向は 90° 付近へと収束する。

Cl^- の場合も Na^+ と同様に、水素原子には引力が、酸素原子には斥力が働いたため、勾配は 0° と 180° を繰り返す分布を示す。

水分子の変位ベクトル勾配の分布を解析した結果、流入と流出は 90° を挟んで対称であることが確認された (図 5e, 5f)。シミュレーションにおいて水分子の密度変化がほぼ一定であるため、流入と流出は類似した値をとり、その結果、 90° を中心に対称性が現れたと考えられる。これは流体力学における定常流の条件からも説明できる。

変位ベクトルのグラフと力のベクトルのグラフを比較すると、角度振幅に明確な相関が認められる。特に Cl^- の流入分布では、力のベクトルの勾配分布との対応が顕著であった。 Cl^- 近傍の領域では、変位ベクトルと力ベクトルが類似した方向を示しており、酸素原子および水素原子が多く含まれる範囲において、水分子が力ベクトルと同じ方向に変位していることが確認された。

これらの結果から、イオン周囲の水分子はイオンの電荷に応じて配向し、その影響により酸素原子が多い層と水素原子が多い層が交互に形成されることが示唆された。実際、イオンからの距離に対する電荷分布を解析した結

果、 Na^+ と Cl^- のいずれにおいても正負の値が交互に現れており (図6)、特に第一水和層およびその外側の第二水和層では酸素原子層と水素原子層が顕著に認められた。分光学的実験からイオンの周囲の水分子の層は2層から3層であることが示されている (Chen et al., 2008; Ditucci et al., 2015)。我々の解析もイオンの周囲の2層まで明確な層が観察される。従って、我々の解析は実験と一致していることがわかる。以上より、イオンとの相互作用により水分子の酸素原子と水素原子が交互に配列する層構造が形成されることが明らかとなった。

変位ベクトルの勾配分布から、勾配が 90° に近い領域、すなわちイオンとの相互作用が小さくバルクの水分子と同様の運動を示す領域は、イオンから約15 Å以降であることがわかった。したがって、15 Å未満の領域はイオンとの相互作用によって水分子の運動が制限される領域、すなわち Hydration Shell と考えられる。さらに、この範囲の水分子はイオンの電荷に応じて配向し、酸素原子と水素原子を多く含む層が交互に形成される構造を示した。以上の結果から、イオン周囲には酸素原子層と水素原子層が交互に繰り返す、厚さ約15 Å程度の Hydration Shell が存在すると結論づけられる。

4. Hydration Shellの範囲とその構造

GBPCA解析およびイオン周囲の水分子構造解析の結果を総合すると、Hydration Shell の広がりを中心となる原子または原子集団からおおよそ15 Å程度に及ぶと推定される。これは、GBPCAにより得られた各格子点のPCモードにおいて、周囲との協調性が高い領域が約15 Åに及んでいたこと、さらにイオンから15 Å離れた位置では水分子の変位がバルク水と類似した挙動を示したことに基づいている。異なる二つの解析手法が同程度の値を与えたことから、Hydration Shell の範囲は15 Å前後であると考えられる。

さらに、イオン周囲の水分子の挙動から、この範囲内に存在する水分子は中心原子の電荷に応じて配向し、酸素原子あるいは水素原子を多く含む層が交互に形成される構造をとると推察される。

5. おわりに

本稿では、MDシミュレーションの結果に基づき、蛋白質およびイオン周囲に形成される Hydration Shell の範囲とその内部構造を分子レベルで解析した。その結果、蛋

白質およびイオンの周囲にはおよそ 15 Å 程度の Hydration Shell が存在することが明らかとなった。さらに、その内部構造は、水分子の酸素原子または水素原子が優先的に含まれる層が交互に形成されるという特徴的な配置を示すことが確認された。

これらの結果はシミュレーションから得られた結果であり、実験で証明する必要はある。また、Hydration Shell の機能に関しては未解明の点が多い。例えば、Hydration Shell 内に存在する化合物がどのような挙動を示すのかについては十分に解明されていない。我々の初歩的な解析からは、バルク水領域から Hydration Shell に進入した化合物が内部で配向を変化させ、中心のイオンに近づくにつれてその存在を認識するような挙動を示す可能性が示唆された。

また、本研究では単純化した単一イオンモデルを用いて Hydration Shell の範囲を推定したが、実際の蛋白質など生体高分子表面ははるかに複雑である。例えば、近接する正電荷と負電荷が共存する環境下で水分子がどのように配向し、その挙動がどの程度一般化できるのかといった点は未解決の課題である。これらの問題を解決することは、分子認識機構の理解を深め、創薬研究の発展に寄与すると期待される。

参考文献

- Levy, Y. & Onuchic, J. N. (2004). Water and proteins: a love-hate relationship. *Proc Natl Acad Sci USA*. **101**, 3325-3326.
- Levy, Y. & Onuchic, J. N. (2006). Water mediation in protein folding and molecular recognition. *Annu Rev Biophys Biomol Struct*. **35**, 389-415.
- Bellissent-Funel, M.-C., Hassanali, A., Havenith, M., Henchman, R., Pohl, P., Sterpone, F., van der Spoel, D., Xu, Y. & Garcia, A. E. (2016). Water Determines the Structure and Dynamics of Proteins. *Chem Rev*. **116**, 7673-7697.
- Frauenfelder, H., Fenimore, P. W., Chen, G. & McMahon, B. H. (2006). Protein folding is slaved to solvent motions. *Proc Natl Acad Sci USA*. **103**, 15469-15472.
- Chen, X., Weber, I. & Harrison, R. W. (2008). Hydration water and bulk water in proteins have distinct properties in radial distributions calculated from 105 atomic resolution crystal structures. *J Phys Chem B*. **112**, 12073-12080.
- Laage, D., Elsaesser, T. & Hynes, J. T. (2017). Water Dynamics in the Hydration Shells of Biomolecules. *Chem Rev*. **117**, 10694-10725.
- Shi, J., Cho, J.-H. & Hwang, W. (2023). Heterogeneous and Allosteric Role of Surface Hydration for Protein-Ligand Binding. *J Chem Theory Comput*. **19**, 1875-1887.
- Bagchi, B. (2005). Water Dynamics in the Hydration Layer around Proteins and Micelles. *Chem Rev*. **105**, 3197-3219.
- Ebbinghaus, S., Kim, S. J., Heyden, M., Yu, X., Heugen, U., Gruebele, M., Leitner, D. M. & Havenith, M. (2007). An extended dynamical hydration shell around proteins. *Proc Natl Acad Sci USA*. **104**, 20749-20752.
- Ogata, K. (2021). Investigation of Cooperative Modes for Collective Molecules Using Grid-Based Principal Component Analysis. *J Phys Chem B*. **125**, 1072-1084.
- Bennett, W. S., Huber, R. & Engel, J. (1984). Structural and Functional Aspects of Domain Motions in Proteins. *Crit Rev Biochem*. **15**, 291-384.
- Schulz, G. E. (1991). Domain motions in proteins. *Curr Opin Struct Biol*. **1**, 883-888.
- Chen, Y., Okur, H. I., Gomopoulos, N., Macias-Romero, C., Cremer, P. S., Petersen, P. B., Tocci, G., Wilkins, D. M., Liang, C., Ceriotti, M. & Roke, S. (2016). Electrolytes induce long-range orientational order and free energy changes in the H-bond network of bulk water. *Sci Adv*. **2**, e1501891.
- Shelton, D. P. (2017). Structural correlation in water probed by hyper-Rayleigh scattering. *J Chem Phys*. **147**, 154501.
- DiTucci, M. J., Heiles, S. & Williams, E. R. (2015). Role of Water in Stabilizing Ferricyanide Trianion and Ion-Induced Effects to the Hydrogen-Bonding Water Network at Long Distance. *J Am Chem Soc*. **137**, 1650-1657.

高濃度グリセロール水溶液の高圧力下誘電分光測定と ガラス転移ダイナミクス

佐々木 海渡^{1,2)}, 鈴木 芳治¹⁾, 新屋敷 直木^{1,2)}

2025年8月31日受付, 2025年11月29日受理

高溶質濃度グリセロール水溶液 (60 wt.%) に対して, 198 Kにおける高圧力下誘電緩和測定を実施し, 協同的および局所的分子運動の圧力依存性を解析した. 低圧で観測される誘電損失スペクトル中の単一の緩和ピークが, 加圧することで2成分 (α 緩和と ν 緩和) に分離し, それぞれ協同的運動 (α 緩和) および局所的運動 (ν 緩和) に対応することが確認された. このような緩和挙動は, 大気圧下におけるエチレングリコールオリゴマー水溶液に対して報告されている温度依存性とよく一致しており, 水溶液中のガラスダイナミクスにおいて, 圧力と温度逆数という二つの熱力学的制御変数が実効的に類似した役割を果たすことを示している.

High-pressure Dielectric Measurements and Glass Transition Dynamics of Highly Concentrated Aqueous Glycerol Solution

Kaito Sasaki^{1,2)}, Yoshiharu Suzuki¹⁾, Naoki Shinyashiki^{1,2)}

Dielectric relaxation measurements were performed at 198 K on a highly concentrated aqueous glycerol solution (60 wt.%) under high pressure, in order to investigate the pressure dependence of cooperative and local molecular dynamics. With increasing pressure, a single relaxation peak observed in the dielectric loss spectrum gradually separated into two distinct components, which were assigned to α -relaxation (cooperative motion) and ν -relaxation (local motion), respectively. The pressure dependence of the α -relaxation time indicated that the glass transition occurs near 1.1 GPa. The overall behavior of the relaxation strength and relaxation time closely resembles previous results reported for aqueous diethylene glycol solutions at ambient pressure, where the separation of motional modes and glass transition were induced by decreasing temperature. The similarity of glass dynamics between aqueous glycerol solution and aqueous diethylene glycol solution suggests that both temperature and pressure act as effective and interchangeable control parameters, governing the dynamic landscape of supercooled aqueous systems.

キーワード: グリセロール水溶液, ガラス転移, 誘電緩和, 高圧力
aqueous glycerol solution, glass transition, dielectric relaxation, high-pressure

1. はじめに

液体がガラス状態へと移り変わる過程における分子運動の変化を知ることは, 液体の性質や構造を理解するうえ

で重要である. (Donth, 2001) このような観点から, 特に水を含む系においては, 多様な水素結合構造がダイナミクスに複雑な影響を及ぼすことから, 長年にわたり水溶液中の水の動的構造の研究が精力的に進められてきた. (Ngai,

連絡先
佐々木 海渡
東海大学 理学部 物理学科
〒259-1292 神奈川県平塚市北金目 4-1-1
Tel: 0463 58 1211
Email: sasaki.kaito.w@tokai.ac.jp

1) 東海大学理学部物理学科
Department of Physics, School of Science, Tokai University,
Hiratsuka, Japan
2) 東海大学マイクロ・ナノ研究開発センター
Micro/Nano technology center, Tokai University, Hiratsuka,
Japan

2011) これまでの水溶液のガラス転移に関する先行研究の多くは、大気圧下における温度変化を通じて、緩和現象の温度依存性を明らかにすることに主眼が置かれてきた。(Shinyashiki et al., 2008; Sudo et al., 2002, 2004) その中で、多数の分子の協動的な分子運動に対応する α 緩和と、主に水の局所的な分子運動に対応する ν 緩和の分離や、それらの動的起源に関する議論が現在でも続いている。(Sasaki and Suzuki, 2024; Ngai et al., 2025)

特に、水-グリセロールのような凍結を回避できる水溶液系は、高い溶質濃度において広い温度範囲で液体状態を維持できるため、誘電緩和測定を通じて水および溶質分子の動的挙動を精密に調べる上で優れたモデル系であるとされてきた。(Hayashi et al., 2005, 2006; Puzenko et al., 2005; Sudo et al., 2004) このような系において得られた誘電スペクトルは、温度変化に応じて分子運動モードがどのように分離・発達していくかを明確に反映しており、水溶液のガラス転移や過冷却液体の理解において多くの知見をもたらしてきた。

一方で、圧力という熱力学的制御変数が水溶液中に階層的に存在する複数の分子運動に与える影響については、ガラス転移に関係する研究のみに注目すれば、温度と比較して十分に体系的な検討がなされているとは言いがたい。(Grzybowska et al., 2010; Sasaki and Suzuki, 2024) 圧力は分子間距離や水素結合ネットワークの構造に直接作用し、液体の構造や運動性に変化をもたらすと考えられるにもかかわらず、圧力の誘電応答に対する影響については未解明な点が多く残されている。

本研究では、溶質濃度60 wt.%のグリセロール水溶液を用い、圧力を変数とした高圧力その場誘電緩和測定を行うことで、水およびグリセロールの分子運動が圧力によってどのように変化するかを検討した。特に、高圧力下での協同運動と局所運動の明確な分離化と分離された2つの運動モードの圧力依存性の違いに注目した。本研究で用いた60 wt.%グリセロール水溶液は、この濃度域の代表的なモデル系であり、氷晶析出をほぼ完全に抑制しつつ広い温度範囲で均一な液体状態を維持できることが知られている。近年の研究から、このような高濃度系における溶媒水のダイナミクスは濃度を希釈していくと高密度状態の純水に連続的に接続することが示されており(Sasaki and Suzuki, 2024)、協同運動と局所運動の分離を議論する上で有効なモデル系と位置づけられる。

2. 実験方法

グリセロール(富士フィルム和光純薬)に純水(Milli-Q水)を加え、質量濃度60 wt.%のグリセロール水溶液を調製し、本実験に用いた。誘電率の測定にはインピーダンスアナライザ(Solartron 1260)を用い、測定周波数範囲は10 mHzから1 MHzとした。電極には5 mm × 7 mmの平行平板電極を使用し、その間隔は約1 mmに設定した。

調製した水溶液は平行平板電極とともに、直径15 mm、内径11 mmのインジウム製円筒容器に封入した。容器全体はピストンシリンダー型の高圧セルに收容され、ピストンを介して上下から荷重を加えることで加圧を行った。圧力セルの詳細については、文献(Sasaki and Suzuki, 2024)のSupporting Informationを参照されたい。

高圧下での誘電率測定は、以下の温度・圧力条件で実施した。まず、試料を1気圧下で198 Kまで冷却した後、圧力を段階的に上昇させ、最終的に1.4 GPaまで到達させた。各圧力点において温度と圧力が十分に安定したことを確認したうえで、誘電スペクトルの測定を行い、加圧による液体状態からガラス状態への変化を調べた。

3. 結果および考察

3.1 誘電緩和スペクトルとカーブフィットおよび緩和パラメータ

図1に高圧力下での60 wt.%グリセロール水溶液の198 Kでの複素誘電率のスペクトルを示す。図1(a)が実数部(ϵ')、図1(b)が虚数部(ϵ'')のスペクトルである。最も低い圧力(0.08 GPa)のスペクトルでは、実数部に1つのステップ、虚数部に1つのピークが観測された。このステップとピークは加圧とともに低周波側へとシフトし、0.88 GPa以上の圧力では明確に2つのステップとピークが現れ、2つに分離したように見える。分離の様子をより明確に示すため、虚数部のスペクトルを縦方向に任意にずらしたグラフを図2に示した。1 GPaより高い圧力では、2つに分離したピークのうちの低周波側の成分は観測周波数窓の下限を超えて低周波側へ移動した。この分離と2つのピークおよび2つのステップの存在は、水溶液中に2種類の分子運動が存在することを意味している。過去の報告から、0.88 GPa以上の圧力で観測された2つの分子運動は、低周波数側の成分が水分子とグリセロール分子の協動的な運動であり、高周波数側の成分が主に水分子の局所的な運動であることがわかった。(Sasaki and Suzuki, 2024)そのため、過去の報告に倣い、低周波数側に現れた分子運動を α 緩和、高周波数側に現れ

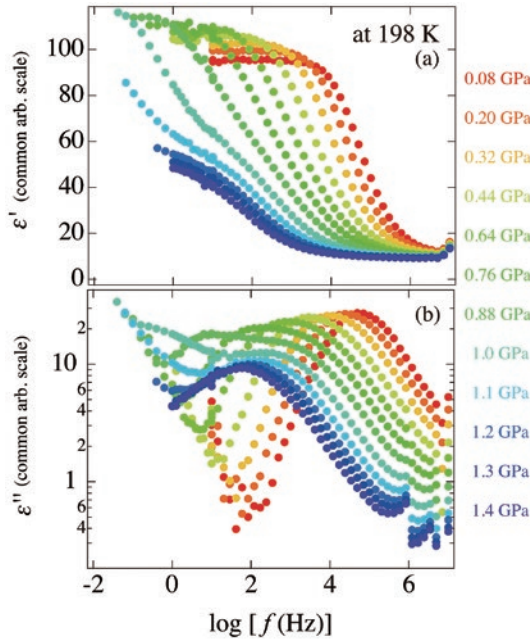


図1：198 Kにおける様々な圧力のもとでの60 wt.%グリセロール水溶液の複素誘電率の(a)実部、(b)虚部の周波数依存性。プロットの色は各測定圧力に対応している。縦軸は、高圧セルの幾何容量を高精度に決定していないため絶対単位には換算しておらず、本研究内で一貫した共通スケールで表示している。

Figure 1: Frequency dependence of the (a) real part (ϵ') and (b) imaginary part (ϵ'') of the complex dielectric permittivity of a 60 wt.% glycerol-water solution at 198 K, measured at different pressures. Curve colors indicate the applied pressure. Vertical axes are shown in a common arbitrary scale, because the absolute dielectric permittivity could not be determined due to uncertainties in the cell geometry (see text).

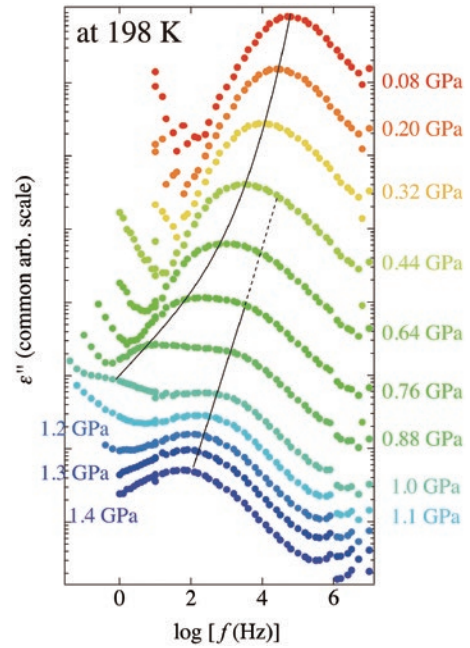


図2：198 Kにおける様々な圧力のもとでの60 wt.%グリセロール水溶液の複素誘電率の虚部の周波数依存性。プロットの色は各測定圧力に対応している。縦軸は図1と同様に、絶対単位には換算せず、本研究内で一貫した共通スケールで表示している。ピーク分離を明確に示すため、各スペクトルは縦方向にシフトさせている。図中のカーブは加圧により分離していくピークを表している。

Figure 2: Frequency dependence of the imaginary part (ϵ'') of the complex dielectric permittivity of a 60 wt.% glycerol-water solution at 198 K measured at different pressures. Symbol colors indicate the applied pressures. The vertical axis is plotted in the same common arbitrary scale as in Fig. 1, without conversion to absolute units. Each spectrum is vertically shifted for clarity. For clarity, each spectrum is vertically shifted to emphasize the peak separation. The curves illustrate how the peaks split with increasing pressure.

た分子運動を ν 緩和と呼ぶことにする。

2つの分子運動をより定量的に議論するため、Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 式 (Kohlrausch, 1854; Williams and Watts, 1970) と Cole-Cole 式 (Cole and Cole, 1941), 直流電気伝導成分と高周波数誘電率 (ϵ_∞) を足し合わせた次式によるカーブフィットをスペクトルに対して行った。KWW式は α 緩和を、Cole-Cole式は ν 緩和を再現するためにそれぞれ用いた。

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_\nu}{1 + (i\omega\tau_\nu)^\beta} + \Delta\epsilon_\alpha \int_0^\infty \left(-\frac{d\Phi}{dt}\right) \exp(-i\omega t) dt + \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0} \quad (1)$$

ただし、 $\Phi = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_\alpha}\right)^{\beta_{\text{KWW}}}\right]$

ここで ϵ^* は複素誘電率、 $\Delta\epsilon$ は緩和強度、 i は虚数単位、 ω は角周波数、 τ は緩和時間、 β はピークの対称な広がりを表すパラメータ、 β_{KWW} はピークの非対称な広がりを表すパラメータ、 t は時間、 σ は導電率、 ϵ_0 は真空の誘電率である。添字の α と ν は α 緩和、 ν 緩和を意味する。ただし、低圧力側

では2つのピークを分離して解析することが困難であったため、カーブフィットは0.6 GPaより高い圧力で得られたスペクトルに対して行った。カーブフィットの例として、198 K、1 GPaでの虚数部のスペクトルを上式((1)式)で得られたフィッティング曲線とともに図3に示す。

カーブフィットにより得られた198 Kにおける2つの分子運動の緩和強度、緩和時間、さらに、導電率の圧力依存性を図4に示す。ここで、緩和強度と導電率の縦軸は、いずれも絶対単位には換算していない。高圧セルでは圧力印加に伴い電極間隔などセルの幾何学的条件を精密に決定することが難しく、電極の幾何容量を高精度に見積もることができないためである。ただし、全ての測定は同一セル・同一電極配置で行っており、本研究内の全データは、共通の比例定数を含む一つのスケール上に表示している。したがって、緩和強度の和や導電率との比較は、この共通スケール

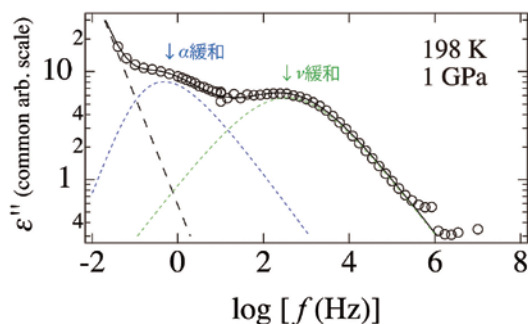


図3：198 K, 1 GPaでの60 wt.%グリセロール水溶液の複素誘電率の虚数部の周波数依存性へのカーブフィット例。プロットは実測値である。縦軸は図1と同様に、絶対単位には換算せず、本研究内で一貫した共通スケールで表示している。カーブフィットの結果として、黒実線は仮定したすべての成分の総和(式1)、緑点線は仮定した v 緩和、青点線は仮定した α 緩和、黒ダッシュ線は仮定した直流電気伝導成分である。

Figure 3: Example of curve fitting to the imaginary part (ϵ'') of the complex dielectric permittivity of a 60 wt.% glycerol-water solution at 198 K under 1 GPa. The vertical axis is plotted in the same common arbitrary scale as in Fig. 1, without conversion to absolute units. Symbols denote the experimental data. The black solid curve represents the total fit (Eq. 1), while the green dotted, blue dotted, and black dashed curves correspond to the assumed v -relaxation process, α -relaxation process, and dc conductivity contributions, respectively.

ル上で相対変化に着目して行っている。なお、導電率についてはグラフの見やすさのため縦軸を $-\log \sigma$ とし、各圧力点のデータを縦方向に一定量だけシフトして表示した。

まず緩和強度の圧力依存性(図4(a))について説明する。 α 緩和の緩和強度(青●印)は圧力の上昇に伴って増大した。他方、 v 緩和の緩和強度(緑●印)は0.6 GPaからおよそ1.1 GPaまでは減少し、1.1 GPa以上ではあまり変化しなくなった。図4(a)には α 緩和と v 緩和の緩和強度を足し合わせた値($\Delta\epsilon_{\alpha+v} = \Delta\epsilon_{\alpha} + \Delta\epsilon_{v}$, +印)も示しており、これは圧力の増加に対して単調に増加した。なお、0.5 GPa以下の圧力領域では、 α 緩和と v 緩和が十分に分離せず、それぞれの緩和過程の緩和強度を求めることが困難であったことから、 $\Delta\epsilon_{\alpha+v}$ に相当する量として、0.5 GPa以下の圧力領域で実数部スペクトルに現れるステップの高さを求め、図4(a)にプロットした(青×印)。この値は、0.5 GPa以下の圧力領域で観測された一組のステップとピークを単一の誘電緩和であると仮定した場合のその緩和過程の緩和強度に対応する。このステップ高さは $\Delta\epsilon_{\alpha+v}$ と滑らかに接続しており、低圧力側で観測された単一の緩和過程が、より高圧力では α 緩和と v 緩和に分離することを定量的に裏付けることを示している。

次に緩和時間の圧力依存性(図4(b))について説明する。

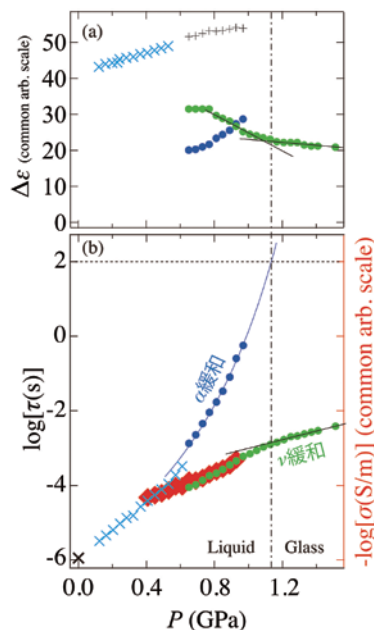


図4：カーブフィットにより得られた60 wt.%グリセロール水溶液の198 Kでの α 緩和と v 緩和の (a) 緩和強度および (b) 緩和時間の圧力依存性。緩和強度は、電極の幾何形状に起因する未知の比例定数を含む共通スケールで表示した。青色、緑色のプロットはそれぞれ α 緩和、 v 緩和に対応している。(a)のパネルには α 緩和と v 緩和の緩和強度を足し合わせた値($\Delta\epsilon_{\alpha+v}$)を+のプロットで示した。また、0.5 GPa以下では水色の×のプロットにより、実数部で観測されるステップの高さを $\Delta\epsilon_{\alpha+v}$ に対応する量としてプロットした。(b)のパネルの水色の×印は、0.5 GPa以下の圧力領域において、虚数部スペクトルに現れたピークのピーク周波数から求めた緩和時間を示している。(b)のパネルの黒色の×のプロットは1気圧での60 wt.%グリセロール水溶液の198 Kでの緩和時間の文献(Sudo et al., 2002)をプロットした。青色のカーブは α 緩和の緩和時間に対するVF式によるカーブフィットにより得られた。黒実線は見やすさのために引いた。垂直に引かれた一点破線は α 緩和の緩和時間が100 sとなる圧力として定義したガラス転移点を示した。(b)のパネルに水平に引かれた点線は緩和時間100 sを示した。(b)のパネルには、同じ共通スケール上に導電率を赤色のひし形のプロットで重ねて示した。ここでは導電率の絶対値そのものではなく、圧力に対する相対的な変化に着目している。

Figure 4: Pressure dependence of (a) relaxation strength and (b) relaxation time for the spectra of a 60 wt.% glycerol-water solution at 198 K. Relaxation strength is plotted in a common arbitrary scale that includes an unknown proportionality constant arising from uncertainties in the cell geometry (see text). Blue and green symbols represent the α - and v -relaxation processes, respectively. In the top panel, the sum of the α - and v -relaxation strengths is shown as '+' symbols. In the panel (a), light blue × symbols indicate the step height of the real part spectra at pressures below 0.5 GPa. In the panel (b), light blue × symbols indicate relaxation times estimated from the peak frequencies of the imaginary part spectra at pressures below 0.5 GPa, and black × symbols denote literature values (Sudo et al., 2002) at 198 K and 1 atm for a 60 wt.% glycerol-water solution. The blue curve represents the VF fit to the α -relaxation time. For clarity, a black solid line is added to guide. The vertical dot-dashed line indicates the glass transition point, defined as the pressure at which the α -relaxation time reaches 100 s. The horizontal dotted line indicates 100 s. Red diamonds show the electrical conductivity plotted on the same normalized vertical scale for comparison; here we focus on the relative pressure dependence rather than the absolute magnitude of σ .

α 緩和の緩和時間は圧力の上昇に伴い大きくなった。この圧力依存性を次式で解析した。

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{B}{P_0 - P}\right] \quad (2)$$

ここで τ_0 は198 K, 0 GPaでの緩和時間, P は圧力, P_0 と B はフィッティングパラメータである。上式はアレニウスプロットにおけるVogel-Fulcher (VF) 型の緩和時間の温度の逆数依存性 (Fulcher 1925; Vogel 1921) を修正することで得た。同様の解析が純粋なグリセロールの協同運動の緩和時間の圧力依存性に対して行われている。(Pronin et al., 2010)

ガラスの物理の分野では、誘電分光測定を始めとした種々の動的な分子運動の測定において、協同運動の緩和時間が100 sから1000 sになる温度、もしくは圧力をガラス転移点と定義している。(Donth, 2001) このように決定したガラス転移点は熱的に決定されるガラス転移点とよく一致することが知られている。そこで、本研究ではガラス転移点を、 α 緩和の緩和時間に対する式(2)によるカーブフィットの結果を用いて、緩和時間が100 sに外挿することで求めた。この水溶液は、198 Kでは1.1 GPa付近にガラス転移点があることが予想された。

一方で、 ν 緩和の緩和強度と緩和時間の圧力依存性に注目すると、1.1 GPa付近でその傾向の変化が観測された。まず緩和強度については、およそ1.1 GPaを境に圧力依存性が変化した。さらに緩和時間の圧力依存性においても、同じく1.1 GPa付近で傾きが変わり、1.1 GPa以上の圧力領域では、それ以下の圧力領域と比べて圧力に対する変化がより緩やかになっていた。 ν 緩和の振る舞いの変化が、いずれも α 緩和の解析から見積もられたガラス転移圧力(約1.1 GPa)と同じ圧力付近で生じていることから、 ν 緩和もまたこの系のガラス転移を敏感に反映していることが明らかになった。

なお、参考のため、水色の×のプロットにより、0.6 GPa以下の圧力領域における、虚数部のスペクトルのピーク周波数から計算した緩和時間を示した。カーブフィットにより得られた α 緩和の緩和時間と矛盾しない結果が得られた。また、1気圧で行われた同じ水溶液の198 Kでの誘電緩和時間(Sudo et al., 2002)を黒色の×のプロットにより示した。この黒色の×のプロットは水色の×のプロットとよくつながった。

3.2 大気圧下での実験との比較

Sudoらの研究では、大気圧下におけるエチレングリコールオリゴマーの高濃度水溶液について、広帯域の誘電緩和

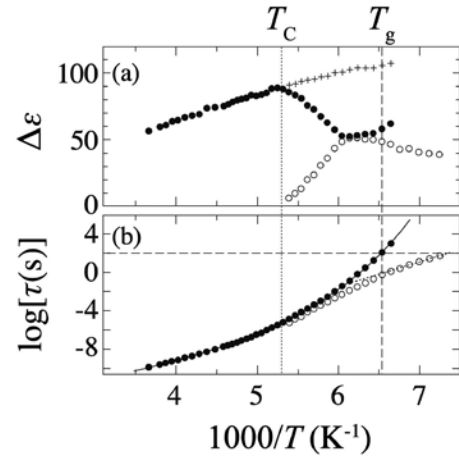


図5: 1気圧のもとでの65 wt.%ジエチレングリコール水溶液の α 緩和と β 緩和の(a)緩和強度と(b)緩和時間の温度の逆数依存性。文献(Sudo et al., 2004)よりデータを抽出し、プロットした。塗りつぶしのプロットは α 緩和、白抜きのプロットは β 緩和である。+のプロットは α 緩和と β 緩和の緩和強度を足し合わせた値である。垂直に引かれた破線は α 緩和の緩和時間が100 sとなる温度として定義したガラス転移温度(T_g)を示している。垂直の破線は α 緩和から求めたガラス転移温度(T_c)、垂直の点線はクロスオーバー温度(T_c)を示している。(b)の水平の破線は緩和時間100 sを、黒実線は α 緩和の緩和時間に対するVF式によるカーブフィットを示している。 T_c 以下の β 緩和の緩和時間に対しては、見やすさのために黒点線を引いた。

Figure 5: Temperature dependence (in inverse temperature) of (a) relaxation strength and (b) relaxation time for the α - and β -relaxation processes of a 65 wt.% diethylene glycol-water solution under 1 atm. Data are extracted from Ref. (Sudo et al., 2004). Filled and open symbols correspond to α - and β -relaxation processes, respectively, and '+' symbols represent the sum of their relaxation strengths. The vertical dashed line indicates the glass transition temperature (T_g), defined as the temperature where the α -relaxation time reaches 100 s, while the vertical dotted line marks the crossover temperature (T_c). The horizontal dashed line in panel (b) marks 100 s. The black solid curve represents the VF fit to the α -relaxation time. For clarity, a black dotted line is added to guide the β -relaxation times below T_g .

測定を行い、温度の低下に伴って一つの緩和ピークが2つの成分に分離する様子を詳細に検討している。(Sudo et al., 2004) 本稿では特に、65 wt.%ジエチレングリコール水溶液の結果を紹介する。図5には65 wt.%ジエチレングリコール水溶液で観測された2つの誘電緩和の緩和強度(図5 (a))および緩和時間(図5 (b))の温度の逆数依存性(Sudo et al., 2004)を示している。

Sudoらは、高温領域では誘電損失スペクトルにおいて単一の緩和ピークが観測され、その過程は広く非対称な損失ピークを持ち、KWW関数で良好に記述されると報告している。さらに、この緩和時間は温度の低下に伴い増大し、その逆数依存性はVF式に従うことを示している(Sudo et al., 2004)。

一方, Sudo らの解析によれば, ある閾値温度 (クロスオーバー温度 T_c) を下回ると, 新たな緩和成分が高周波側に現れ, α 緩和と β 緩和の2つの過程に分離する (図5 (b)). 比較的小さな緩和時間を持つ緩和過程は文献上 β 緩和と記述されているが, 本稿では先に述べた ν 緩和と同じ起源を持つ成分と位置づける. このことから, 以降は β 緩和を $\beta(\nu)$ 緩和と記述する. Sudo らは, α 緩和の緩和時間が 100 s に達する温度を T_g と定義すると, 65 wt.% ジエチレングリコール水溶液では約 185 K 付近でガラス転移が起こると結論づけている. また, $\beta(\nu)$ 緩和が空間的に制限された領域における非協同的な局所的分子運動に起因すると解釈し, 特に T_g 以下では緩和時間が Arrhenius 則に従うことを示した. (Sudo et al., 2004)

緩和強度 ($\Delta\epsilon$) の温度依存性についても, Sudo らは明瞭なクロスオーバーを報告している (図5 (a)). 高温域では単一の緩和過程の強度が温度低下とともに一貫して増加するが, T_c 付近を境に $\beta(\nu)$ 緩和が出現し, その強度が急激に立ち上がる. 他方, α 緩和の強度は T_c を下回ると減少に転じる. しかし, 両者の和 ($\Delta\epsilon_\alpha + \Delta\epsilon_\beta$) は温度の逆数に対して滑らかに増加を続け, 高温域での単一緩和過程の外挿と連続的に接続する. Sudo らはこの結果から, T_c 以上では単一の緩和過程が支配的であり, 温度低下に伴ってそれが協同的な α 緩和と局所的な $\beta(\nu)$ 緩和に分岐するという描像を提示している (Sudo et al., 2004).

本研究で我々が 60 wt.% グリセロール水溶液に対して行った圧力依存性の解析では, Sudo らが報告したジエチレングリコール水溶液の温度依存性 (Sudo et al., 2004) とよく対応する挙動が確認された. 具体的には, α 緩和と $\beta(\nu)$ 緩和がもともと1つであった誘電緩和から分離し, ガラス転移点付近ではそれぞれの緩和強度が逆方向に変化する点, および両者の緩和強度の和が熱力学変数 (温度もしくは圧力) の変化に対して単調な挙動を示す点が共通している. さらに, 緩和時間の圧力依存性のプロファイルも, 横軸を温度の逆数から圧力に置き換えただけで, 特にガラス転移点付近では類似した振る舞いを示していた. これらの振る舞いはグリセロール水溶液 (Sudo et al., 2002), フルクトース水溶液 (Shinyashiki et al., 2008) とも共通している.

このような顕著な対応関係は, グリセロール水溶液においても, 温度の低下によるガラス化と圧力の上昇によるガラス化が, 本質的に同様の分子動力学的变化——すなわち, 協同運動の凍結と局所運動の分離——を引き起こすことを示唆している. 誘電応答を通じたこの観測は, 水溶液のガラス転移現象が熱力学の制御変数の種類にかかわらず共通の物理機構に支配されていることを示すものであり, ガラ

ス転移現象の普遍性と, 誘電分光法による分子動力学の抽出手法の有効性を改めて支持する結果といえるだろう.

3.3 電気伝導と ν 緩和緩和時間

図4 (b) に示すように, 本研究で用いた 198 K, 高濃度グリセロール水溶液では, 導電率の圧力依存性が, 少なくとも 0.6–1.0 GPa の圧力範囲において ν 緩和の緩和時間の圧力依存性とよく似た傾向を示すことが分かった. このことは, この温度・圧力・組成条件の下では, 液体中の電荷輸送が協同的な分子運動 (α 緩和) ではなく, より局所的な分子運動 (ν 緩和) と強く結びついている可能性を示している.

一般に, 常圧下の液体における電気伝導は荷電粒子の熱的拡散輸送によって担われており, その拡散係数は液体の粘性率 η と密接に関係している. 実際, イオン性液体 (Wojnarowska et al., 2013) や電解質水溶液 (Nakanishi et al., 2012) では, 導電率 σ と粘性率が強く連動し, 粘性率が増大すれば荷電粒子の運動性が低下するため導電率も減少することが知られている. したがって, 電荷輸送は液体全体の粘性に律速される現象として扱うのが, ひとつの標準的な描像である.

ガラスの物理の文脈でも, α 緩和の緩和時間 τ_α が液体の粘性率 η と強くカップルしていることが多くの研究により示されている (Angell, 1991). 特に過冷却液体では, τ_α と η の間にはほぼ比例関係が成り立つ場合が多く, その結果として導電率が τ_α と逆相関を示すことがしばしば報告されてきた (Köhler et al., 2008). このような結果に基づけば, 「電荷輸送のダイナミクスは基本的には α 緩和の時間スケールに従う」という理解が自然である. 一方で, イオン性液体や高分子電解質などでは, 導電率が τ_α や η から部分的に「ずれる」いわゆる σ - τ_α decoupling が報告されており, 必ずしもすべての系で単純な比例関係が成り立つわけではないことも知られている.

本研究で調べた高圧下の高濃度グリセロール水溶液の場合, 圧力依存性に関して導電率は α 緩和の緩和時間とはほとんど連動せず, ν 緩和の緩和時間とよく似た挙動を示す. これは, 本系が「 σ が τ_α によって一義的に決まる」という単純な関式から外れており, 高圧下の水系溶液における σ - τ_α decoupling の一例になっていると解釈できる. 同様の傾向は, 1気圧下でいくつかの水溶液の温度依存性を調べた研究でも報告されており, そこでも導電率が液体全体の粘性ではなく, より局所的なダイナミクスと結びつく可能性が指摘されている. 本研究の結果は, このような decoupling 的な振る舞いが, 高圧下・高濃度グリセロー

ル水溶液においても現れうることを示す具体例と位置づけられる。

ここで我々は、電荷輸送機構として、水素結合ネットワークを持つ水系溶液で一般に起こりうるメカニズムのひとつとして、水分子の回転運動に伴うプロトンの連鎖的な跳躍輸送を想定している。この過程は空間的には局所的であり、液体全体の粘性率や構造緩和とはある程度独立した時間スケールで進行する。そのため、電荷輸送の時間スケールが ν 緩和の時間スケールと一致して観測されることは、水分子の局所的な再配向ダイナミクスが電気伝導に直接寄与しているという解釈と整合的である。ただし、本研究のデータのみからこの機構を唯一のものとして特定することはできず、有力な候補の一つとして位置づけるにとどまる。

一方、本研究では高圧下の圧力依存性に焦点を当てており、同じ高濃度グリセロール水溶液について常圧下での温度依存性を系統的に比較してはいない。そのため、本試料が常圧条件でも同様の σ - τ_{α} decouplingを示すかどうか、また本節で議論したメカニズムがどの程度まで一般的水系溶液に拡張できるかについては、今後、常圧・高圧の双方で温度・圧力依存性を系統的に測定し、他の組成系とも比較することが必要である。

4. おわりに

本研究では、高濃度グリセロール水溶液 (60 wt.%) に対して圧力を変数とした高圧力下誘電緩和測定を行い、協同的および局所的な分子運動の圧力応答を検討した。その結果、従来の温度を変数とした大気圧下の研究と類似した挙動が圧力によっても再現されることが明らかとなり、水溶液における協同運動と局所運動の分離という普遍的な動力学的特徴が、温度・圧力のいずれの制御変数においても現れることを示した。

さらに、本研究で対象とした198 K、高濃度グリセロール水溶液の高圧条件においては、導電率の圧力依存性が ν 緩和の緩和時間の圧力依存性と高い相関を示すことが分かった。これは、1気圧下で温度依存性を調べた一部の水系溶液系で報告されている結果と同様に、少なくとも本研究で扱った条件のもとでは、電荷輸送が局所的な分子再配向運動に強く結びついている可能性を示唆している。本結果は、高圧下の水系溶液において電気伝導を議論する際に、局所的な分子ダイナミクスの役割を考慮する必要があることを示す一例である。

今後は、圧力・温度の二変数制御による詳細なマッピング

グや、他の溶質系との比較検討を通じて、水溶液における局所運動の起源や電荷輸送メカニズムと圧力の関係について、さらなる検証を進める必要があると考えられる。

謝辞

本研究は部分的に科研費 (23K13075, 22K03559) の支援を受けた。また、本研究の一部は物質・材料研究機構で実施された。関係各位に深謝する。

参考文献

- Angell, C. A. (1991) Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems. *J. Non-Cryst. Solids*, **131–133**, 13–31.
- Cole, K. S., and R. H. Cole (1941) Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.*, **9**, 341–351.
- Donth, E.-J. (2001) *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*. Springer, Berlin.
- Fulcher, G. S. (1925) Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **8**, 339–355.
- Grzybowska, K., M. Paluch, A. Grzybowski, S. Pawlus, S. Ancherbak, D. Prevosto, and S. Capaccioli (2010) Dynamic crossover of water relaxation in aqueous mixtures: effect of pressure. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1170–1175.
- Hayashi, Y., Puzenko, A., Balin, I., Ryabov, Y. E., and Feldman, Y. (2005) Relaxation dynamics in glycerol water mixtures. 2. Mesoscopic feature in water rich mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9174–9177.
- Hayashi, Y., Puzenko, A., and Y. Feldman (2006) Slow and fast dynamics in glycerol–water mixtures. *J. Non Cryst. Solids*, **352**, 4696–4703.
- Kohlrausch, R. (1854) Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. *Ann. Phys. Chem.*, **167**, 179–214.
- Köhler, M., Lunkenheimer, P., and A. Loidl (2008) Dielectric and conductivity relaxation in mixtures of glycerol with LiCl. *Eur. Phys. J. E*, **27**, 115–122.
- Nakanishi, M., P. Griffin, E. Mamontov, and A. P. Sokolov (2012) No fragile to strong crossover in LiCl H₂O solution. *J. Chem. Phys.*, **136**, 124512.
- Ngai, K. L. (2011) *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*. Springer New York.
- Ngai, K. L., Y. Zhang, S. Capaccioli, and L. Wang (2025)

- Properties of processes associated with the glass transition of water are isomorphic to those of other glass formers. *Chemical Physics*, **596**, 112748.
- Pronin, A. A., M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, A. A. Volkov, P. Lunkenheimer, and A. Loidl (2010) Glassy dynamics under superhigh pressure. *Phys. Rev. E*, **81**, 041503.
- Puzenko, A., Y. Hayashi, Y. E. Ryabov, I. Balin, Y. Feldman, U. Kaatz, and R. Behrends (2005) Relaxation dynamics in glycerol-water mixtures: I. glycerol rich mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6031–6035.
- Sasaki, K., and Suzuki, Y. (2024) Cooperative and local molecular motion of high density water in glycerol aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Lett.*, **15**, 11546–11552.
- Shinyashiki, N., M. Shinohara, Y. Iwata, T. Goto, M. Oyama, S. Suzuki, W. Yamamoto, S. Yagihara, T. Inoue, S. Oyaizu, S. Yamamoto, K. L. Ngai, and S. Capaccioli (2008) The glass transition and dielectric secondary relaxation of fructose water mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 15470–15477.
- Sudo, S., M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara (2002) Broadband dielectric study of α - β separation for supercooled glycerol-water mixtures. *J. Non Cryst. Solids*, **307–310**, 356–363.
- Sudo, S., S. Tsubotani, M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara (2004) Dielectric study of the α and β processes in supercooled ethylene glycol oligomer–water mixtures. *J. Chem. Phys.*, **121**, 7332–7340.
- Vogel, H. (1921) The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature. *Phys. Z.*, **22**, 645–646.
- Williams, G., and D. C. Watts (1970) Non symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80–85.
- Wojnarowska, Z., Y. Wang, J. Pionteck, K. Grzybowska, A. P. Sokolov, and M. Paluch (2013) High pressure as a key factor to identify the conductivity mechanism in protic ionic liquids. *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 225703–225703.

水および有機液体中の溶存酸素 (DO) と 酸素ウルトラファインバブル (O₂UFB)

サランヌ タワンパト¹⁾, グインフインプオンウィエン^{1,2)}, 奥田 直史²⁾,
竹中 規訓¹⁾, 興津 健二¹⁾, 前田 泰昭¹⁾

2025年10月15日受付, 2025年10月31日受理

液体中の溶存酸素 (DO) と溶存水素 (DH) は極めて僅かな量であるが, ヘリウムイオン化検出器付きガスクロマトグラフィーで正確に測定することが出来る. 一方, DOが亜硫酸イオンと反応することは良く知られているが, 酸素ウルトラファインバブル(UFB)は亜硫酸とは反応しない. 液体中のDOとDHは液体を窒素ガスで曝気すると液体中から揮散してなくなる. しかしO₂UFBとH₂UFBは窒素ガスの曝気によって揮散しない. このようなそれぞれの性質を利用して, 種々の液体中のDOとO₂UFBおよびDHとH₂UFBをそれぞれ, 分別して定量した. 水中のDOとDHの濃度は水の温度が高くなると減少した. しかしO₂UFBとH₂UFBの濃度は温度がかなり高くても殆ど変化しなかった. また水中のDOとDHは水が凍結融解すると, 殆ど無くなるのに, O₂UFBとH₂UFBの濃度はわずかに減少しただけであった. 植物油やバイオ燃料にH₂UFBを分散すると, 液体の粘度がかなり低くなり, 更にバイオ燃料の酸化安定性が著しく増加した.

Dissolved oxygen (DO) and O₂ Ultrafine Bubbles (O₂UFB) in water and organic liquids

Sarunu Thawonphat¹⁾, Huynh Phuong Uyen Nguyen^{1,2)}, Naofumi Okuda²⁾,
Norimichi Takenaka¹⁾, Kenji Okitsu¹⁾, Yasuaki Maeda¹⁾

The trace amounts of dissolved oxygen (DO) and dissolved hydrogen (DH) in liquids could be accurately measured using gas chromatography with a helium ionization detector. While sulfite ions react with DO, O₂ ultrafine bubble (UFB) does not react. DO and DH are volatilized from liquids by nitrogen gas bubbling, but O₂ UFB and H₂ UFB do not volatilize. Utilizing these characteristics, DO and O₂ UFB, as well as DH and H₂UFB, were separately quantified in various liquids. In water, DO and DH decreased with rising water temperature, whereas O₂ UFB and H₂ UFB hardly changed even at higher liquid temperatures. Both DO and DH are rapidly reduced by freeze thaw process, on the other hand O₂UFB and H₂UFB concentrations slightly changed. Furthermore, when H₂ UFB was dispersed in vegetable oil or biodiesel fuel, a decrease in liquid viscosity was observed, along with a remarkable increase in the fuel's oxidation stability.

連絡先
前田 泰昭
大阪公立大学 現代システム科学研究科
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番2号 C15
Tel: 072-254-9863 (内線: 4282) Fax: 072-254-9863
Email: ymaeda@omu.ac.jp

1) 大阪公立大学 現代システム科学研究科
Graduate School of Sustainable Systems Sciences,
Osaka Metropolitan University, Osaka, Japan
2) 株式会社 NAOLAB
NAOLAB Co., Ltd., Saitama, Japan

表1：水および有機溶媒中のH₂およびO₂の溶解度の温度依存性Table 1: The effect of temperature on the solubilities of H₂ and O₂ in water and organic solvents

(From Chemical handbook)

	H ₂				O ₂			
	Solubilities (mL/mL)			Change at higher temperature	solubilities(mL/mL)			Change at higher temperature
	0 °C	20 °C	40 °C		0°C	20°C	40°C	
Water	0.0214	0.0182	0.0164	decreasing	0.0489	0.0310	0.0231	decreasing
Ethanol	0.0715	0.0769	0.0840	increasing	0.0426	0.0408	0.0398	decreasing
Ethyl acetate	0.0730	0.0825	0.0915	increasing	0.2488	0.2694	0.2877	increasing

1. Introduction:

Dissolved oxygen (DO) in liquids is an important substance closely related to the origin of life, the treatment of polluted water, and the synthesis of chemicals in liquid-phase reactions.

As is well known, the concentration of DO increases or decreases in proportion to the partial pressure of the gas phase. In addition, dissolved oxygen in water decreases as the water temperature rises and increases as the temperature falls. However, as shown in Table 1, the behaviors of DO and dissolved hydrogen (DH) in organic compounds are different from those in water. In ethanol, DH increases while DO decreases with rising temperature.

In recent decades, ultrafine bubbles (UFBs) have attracted significant attention due to their unique properties. Ultrafine bubbles are gas bubbles with diameters smaller than 0.1 μm dispersed in a liquid (ISO 20480-1, 2017). By definition, a UFB can consist of any gas in any liquid — for example, hydrogen, air, or oxygen in gasoline, biodiesel, or jet fuel; or air, oxygen, ozone, or nitrogen in ethanol or water. In theory, these bubbles should quickly dissolve and disappear due to the high internal pressure resulting from surface tension. However, they can persist in liquids for hours, days, or even months without the need for any chemical stabilizers (Montazeri et al., 2023).

These mysterious and controversial behaviors have yet to be fully understood. Owing to their extremely large surface area and distinctive physicochemical properties, UFBs have found applications in various fields, such as enhancing mass transfer in bioprocesses (Silva et al., 2024), increasing gas–liquid reaction rates (Joseph et al., 2025), removing organic pollutants from wastewater (Wu et al., 2023), and cleaning (Susanto et al., 2024), among others.

Although UFBs can theoretically be any gas in any liquid, their behavior and stability differ significantly depending on the system. For example, UFBs possess a surface zeta potential that

plays a crucial role in their stability. These electrostatic forces prevent bubble collapse and coalescence; however, changes in solvent properties, such as lower pH, can reduce their lifetime. In addition to water-based systems, UFBs also exist in alcohols and fuels (Yuwen et al., 2021; Yang et al., 2025). Moreover, in the case of oxygen UFBs in water, bubble collapse can generate hydroxyl radicals (Soyluoglu et al., 2021), meaning that chemical reactions may influence UFB stability. Consequently, differences in gas and liquid types can affect the physical properties, behavior, and interactions between the solvent and the UFBs (Karimi et al., 2024). The very existence of ultrafine bubbles is still debated in some cases (Ananda et al., 2020) as no method can clearly and precisely determine what is inside the bubble. Some researchers have proposed simple techniques to identify them—such as freezing–thawing cycles or high-frequency ultrasonic irradiation—to distinguish UFBs from non-UFB particles. These techniques are mainly developed for aqueous systems (Kobayashi et al., 2023; Nirmalkar et al., 2018; Yasuda et al., 2019; Tanaka et al., 2021) and do not conclusively prove that gas bubbles are indeed present.

Kenta Kakiuchi (Kakiuchi et al., 2022, 2023) developed an in-house method to measure oxygen content in UFB-containing liquids, obtaining significant results. They found no mass transfer between UFBs and the surrounding liquid; the observed supersaturated oxygen originated from dissolved oxygen during UFB generation. This finding is controversial because, theoretically, a large surface area should enhance mass transfer, and other studies have reported that UFBs can indeed promote gas–liquid transfer (Montazeri et al., 2023; Kizhisseri et al., 2025).

In contrast, Alheshibr M. *et al.* used Resonant Mass Measurement (RMM) to characterize nanoparticles generated from commercial bubble generators and found their density to be 0.95 g/cm³—inconsistent with that of gas. They concluded that the nanoparticles produced were not nanobubbles, casting doubt

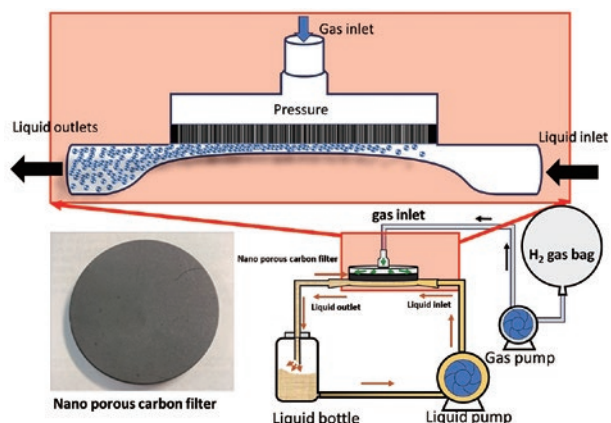


図1：UFBジェネレータ
Figure 1: UFB generator

on many prior reports concerning UFBs (Alheshibri et al., 2018).

Our research group has conducted studies on UFBs and obtained the following significant findings:

A: The gas within UFBs can be detected using a helium ionization detector, allowing quantitative measurement and confirming that UFBs can persist in liquids for several months.

B: The presence of UFBs in liquids was found to inhibit the dissolution of other gases into the liquid.

In this study, we aim to investigate the differences in the properties and quantities of dissolved gases and gaseous UFBs in various liquids. Furthermore, by dispersing hydrogen UFBs (H₂-UFBs) in biomass fuels, we seek to develop technology that prevents oxidation, fermentation, and spoilage of these liquids. Through these efforts, we aim to enhance the added value of biofuels, whose widespread adoption is being urgently promoted as a measure to mitigate climate change.

2. Experimental

Dissolved oxygen (DO) in water was measured using an optical DO meter (Mettler Toledo Seven2Go Pro). The concentrations of H₂, N₂, and O₂ in liquids were determined by gas chromatography (GC) equipped with a Dielectric Barrier Discharge Ionization Detector (Shimadzu Nexis GC-2030 with GC-BID). Oxygen concentrations in liquids were also measured by GC equipped with an Electron Capture Detector (ECD-GC; Shimadzu GC-2014). Ultrafine bubbles (UFBs) were generated using a Lab-nano-GS-3A-PD51-FA-2109-001 system.

Figure 1 shows the ultrafine bubble (UFB) dispersion apparatus used in this study. UFBs of hydrogen, carbon dioxide (CO₂), and

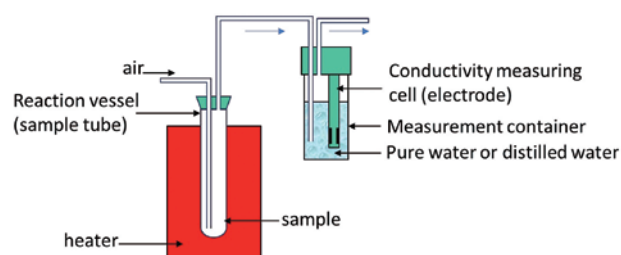


図2：RansimatシステムによるBDFの酸化速度測定
Figure 2: Oxidation rate measurement of BDF by Ransimat system

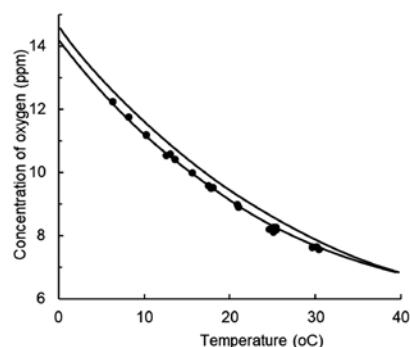


図3：異なる温度における水中のDO測定
A: DOメーター, B: ECD-GC
Figure 3: DO in water measured at different temperature
A: Do meter, B: ECD-GC

argon, with an average bubble diameter of approximately 100 nm, were introduced into rapeseed oil and biodiesel fuel (BDF, derived from rapeseed oil) using a UFB mixer (model GS-3A73-PD51-FA-2109-001; Nano-Science Laboratory Corporation). The apparatus operates by passing gas through a fine porous carbon filter while the liquid is rotated beneath it.

The concentration of UFBs in the liquids was measured using a light-scattering UFB measurement device (model NBM-L-2020-002; Nano-Science Laboratory Corporation). Polystyrene beads with an average diameter of 100 nm were used for calibration. To ensure accuracy, the same samples were also analyzed using another light-scattering UFB measurement device (model FDLS3000; Otsuka Electronics Co., Ltd.). UFBs were further quantified with a nano-bubble counter (model NBC-2023).

The viscosities of biodiesel fuels were measured using an SV-10 Vibro Viscometer (A&D Company, Japan).

The oxidative stability of rapeseed oil and BDF was assessed using the Rancimat method (see Figure 2) in accordance with EN 14112, the standard method widely adopted in Europe, the United States, and Japan. A 3 g sample of oil or BDF was placed in a reaction vessel and subjected to a constant airflow

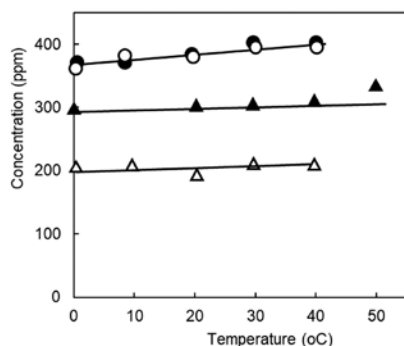


図4：異なる温度におけるアルコール中の溶存酸素(DO)

○)メタノール, ●)エタノール, (△) n-プロパノール, ▲) n-ブタノール

Figure 4: DO in alcohols at different temperatures

○) Methanol, ●) Ethanol, (△) n-Propanol, ▲) n-Butanol

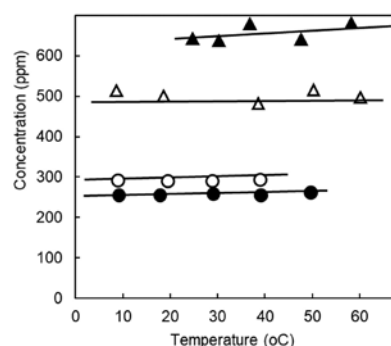


図5：異なる温度における有機溶媒中の溶存酸素(DO)

▲：ヘキサン, △：シクロヘキサン, ○：トルエン, ●：ベンゼン

Figure 5: DO in Organic solvents at different temperature

▲：Hexane, △：Cyclohexane, ○：Toluene, ●：Benzene

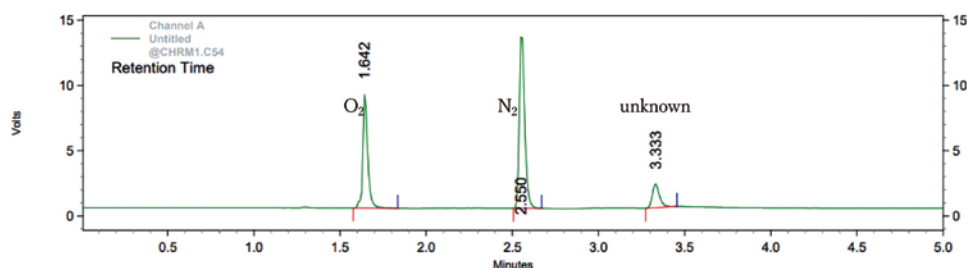


図6：GC-BIDによる純水のクロマトグラム(注入量1 μ L)

Figure 6: Chromatogram of pure water from GC-BID, 1 μ L injection volume

of 200 mL \cdot min⁻¹ at 110°C. The volatile oxidation products were transported into 50 mL of deionized water, and the increase in water conductivity due to these products was continuously recorded using a conductivity meter (Horiba ES-51, Japan).

3. Results and discussion

3.1 DO measurement by DO meter and GC

As shown in Figure 3, the results of measuring dissolved oxygen (DO) in water using both the DO meter and ECD-GC are in good agreement. In both cases, the DO concentration decreases with increasing water temperature, consistent with predictions based on molecular kinetics. However, as shown in Figure 4 and 5, the DO concentration in various alcohols and organic compounds remains almost constant as the temperature rises, and in some cases, it may even slightly increase. These findings are largely consistent with data reported in chemical handbooks. The magnitude and temperature dependence of DO vary significantly among different types of liquids, following the general order: water < alcohols < hydrocarbons. In contrast,

literature data indicate that hydrogen has low solubility in water but dissolves approximately three times more readily in organic substances. Furthermore, the solubility of hydrogen in these organic liquids tends to increase with rising temperature.

Using ECD-GC in this manner, the amount of oxygen contained in ultrafine bubbles (UFBs) can be measured with sufficient accuracy. However, the concentrations of hydrogen and nitrogen in the solutions were previously too low to be measured accurately. In the present study, by employing gas chromatography equipped with a helium ionization detector, it was found that the minimum detectable concentrations of H₂, O₂, and N₂ are below 0.1 nmol, as shown in Table 2 and Figure 6. This improvement enables the simultaneous and reliable measurement of hydrogen, oxygen, and nitrogen in various liquid samples.

3.2 How to separately determine DO and O₂ UFB?

As shown in Figure 7, dissolved oxygen (DO) reacts rapidly with sulfite ions (SO₃²⁻) but does not react with thiosulfate (S₂O₃²⁻) or dithionate (S₂O₄²⁻). In contrast, oxygen ultrafine

表2: GC-BIDによる大気中の純水のクロマトグラム (注入量1μL)

Table 2: Chromatogram of pure water under atmosphere by GC-BID, 1μL injection volume.

Peak number	Retention time (min)	Area	Area %	Height	Height %
Peak of O ₂	1.642	17322	33.537	8678	36.765
Peak of N ₂	2.550	29101	56.343	13113	55.554
Unknown peak	3.333	5227	10.120	1813	7.681
Totals		51650	100.000	23604	100.000

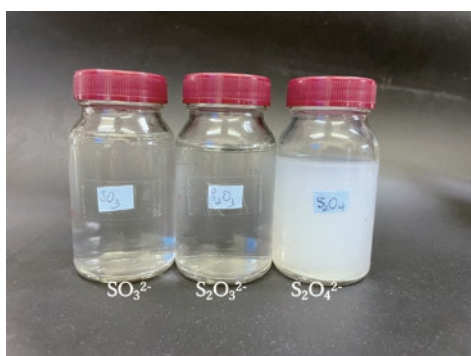


図7: 硫黄イオンとDOおよびO₂ UFBの反応
Figure 7: Reaction of Sulfur ions with DO and O₂ UFB

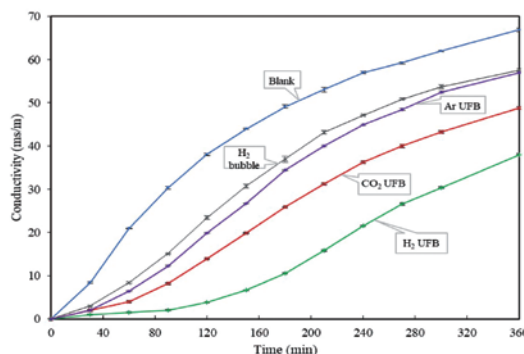


図9: ランシマット法によるBDFの電気伝導率の変化
Figure 9: Variations of electrical conductivity of BDF measured by Rancimat method

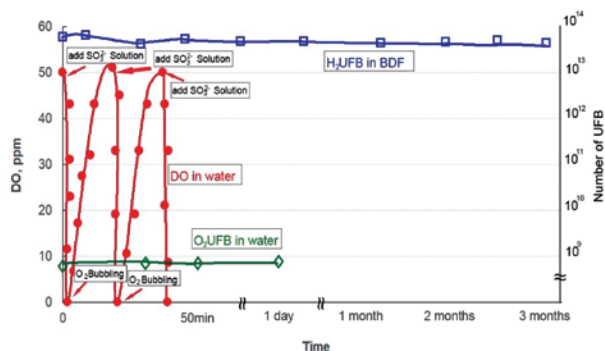


図8: 亜硫酸塩はDOおよびO₂ UFBと反応する
Figure 8: Sulfite reaction with DO and O₂ UFB

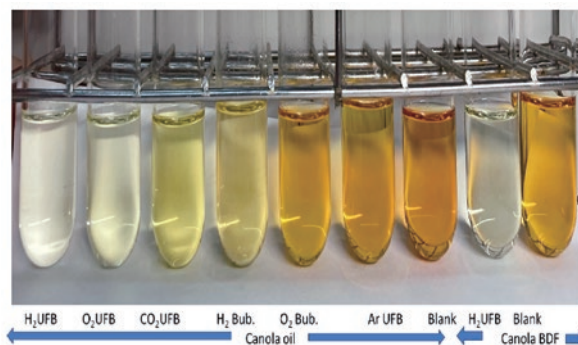


図10: UFB添加油と添加なし油の色変化
Figure 10: Color change of oils with UFB and without UFB

bubbles (O₂-UFBs) do not react with SO₃²⁻ or S₂O₃²⁻ but react only with S₂O₄²⁻. During this reaction, small white solid particles presumably elemental sulfur produced by disproportionation—were observed. As shown in Figure 8, when O₂ gas was bubbled into water, the DO concentration measured by the DO meter increased to approximately 50 ppm. Upon the addition of sulfite ions, the DO concentration immediately decreased to zero, and this phenomenon could be repeatedly reproduced.

On the other hand, the number of O₂-UFBs (8 × 10⁸) remained unchanged throughout the process. From these results, it can be concluded that only dissolved oxygen reacts with sulfite ions (SO₃²⁻), whereas oxygen ultrafine bubbles (O₂-UFBs) do not.

3.3 UFB in organic compounds

Hydrogen (H₂), oxygen (O₂), carbon dioxide (CO₂), and argon (Ar) ultrafine bubbles (UFBs) were dispersed in vegetable oil and biodiesel fuel (BDF). As shown in Figure 9, the oxidation stability, measured using the Rancimat method, was improved by the dispersion of H₂-UFBs into both vegetable oil and BDF. Furthermore, as shown in Figure 10, the color of the oil did not change after H₂-UFB dispersion, and Figure 11 the viscosity of corn oil became lower compared to that without dispersion. These results indicate that the dispersion of UFBs has the potential to improve the quality and stability of oils and biofuels. This figure demonstrates that the dispersion of ultrafine bubbles (UFBs) affects the viscosity of oils. The addition of hydrogen

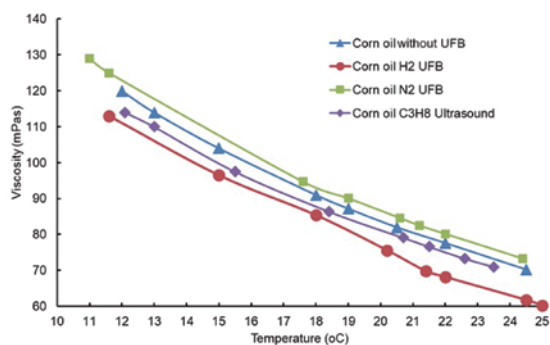


図11: UFB添加によるキャノーラ油の粘度変化
Figure 11: Viscosities of canola oil dispersed by UFB

UFBs (H_2 -UFBs) decreases the viscosity, whereas the addition of nitrogen UFBs (N_2 -UFBs) results in an increase. The reason for these contrasting effects of H_2 -UFBs and N_2 -UFBs on viscosity is currently under investigation.

4. Conclusion

In this study, the behaviors of dissolved gases and gaseous ultrafine bubbles (UFBs) in water and various organic compounds were investigated using highly sensitive gas chromatography equipped with a helium ionization detector, as well as through reaction analyses with different sulfur compounds. The results revealed distinct differences between dissolved oxygen and oxygen UFBs, indicating that gaseous UFBs exhibit unique physicochemical properties compared with conventional dissolved gases. Furthermore, when hydrogen, oxygen, argon, and carbon dioxide UFBs were dispersed into vegetable oils and biofuels, a marked reduction in viscosity and a significant improvement in oxidative stability were observed. These findings demonstrate the potential of UFB dispersion as a promising technique for enhancing the quality and durability of oils and biofuels, contributing to future developments in clean and sustainable energy materials.

References

Alheshibri, M., & Craig, V. S. J. (2018). Differentiating between nanoparticles and nanobubbles by evaluation of the compressibility and density of nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, **122**(38), 21998–22007.
ISO 20480-1:2017. (2017). *Fine Bubble Technology—General*

Principles for Usage and Measurement of Fine Bubbles—Part 1: Terminology.

Jadhav, A. J., & Barigou, M. (2019). Bulk nanobubbles or not nanobubbles: That is the question. *Langmuir*, **36**(7), 1699–1708.
Ji, Y., Guo, Z., Tan, T., Wang, Y., Zhang, L., Hu, J., & Zhang, Y. (2020). Generating bulk nanobubbles in alcohol systems. *ACS Omega*, **6**(4), 2873–2881.
Joseph, G., Binny, B., & Venter, A. R. (2025). Nanobubbles in electrospray ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **97**(11), 6034–6040.
Kakiuchi, K., Miyasaka, T., Harii, N., & Takeoka, S. (2022). Development of quantitative and concise measurement method of oxygen in fine bubble dispersion. *PLoS One*, **17**(2), e0264083.
Kakiuchi, K., Kozuka, T., Mase, N., Miyasaka, T., Harii, N., & Takeoka, S. (2023). Do ultrafine bubbles work as oxygen carriers? *Langmuir*, **39**(4), 1354–1363.
Karimi, M., Parsafar, G., & Samouei, H. (2024). Polarizing perspectives: Ion- and dipole-induced dipole interactions dictate bulk nanobubble stability. *J. Phys. Chem. B*, **128**(29), 7263–7270.
Kizhisseri, M. I., Sakr, M., Maraqa, M., & Mohamed, M. M. (2025). A comparative bench scale study of oxygen transfer dynamics using micro-nano bubbles and conventional aeration in water treatment systems. *Heliyon*, **11**(4), e41687.
Kobayashi, T., & Ushida, A. (2023). Stability of ultra-fine bubbles against temperature, phase change, and shear stress. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **145**, 110899.
Montazeri, S. M., Kalogerakis, N., & Kolliopoulos, G. (2023). Effect of chemical species and temperature on the stability of air nanobubbles. *Sci. Rep.*, **13**(1), 16716.
Nirmalkar, N., Pacek, A. W., & Barigou, M. (2018). On the existence and stability of bulk nanobubbles. *Langmuir*, **34**(37), 10964–10973.
Silva, J., Arias-Torres, L., Carlesi, C., & Aroca, G. (2024). Use of nanobubbles to improve mass transfer in bioprocesses. *Processes*, **12**(6), 1227.
Soyluoglu, M., Kim, D., Zaker, Y., & Karanfil, T. (2021). Stability of oxygen nanobubbles under freshwater conditions. *Water Res.*, **206**, 117749.
Susanto, H., Herodian, S., Purwanto, Y. A., & Sugiarto, A. T. (2025). Potential utilization of ultrafine bubbles (UFB) technology in the cleaning process as a solution to replace the

- use of detergents and environmentally friendly: A review. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, **1386**(1), 012005.
- Tanaka, S., Kobayashi, H., Ohuchi, S., Terasaka, K., & Fujioka, S. (2021). Destabilization of ultrafine bubbles in water using indirect ultrasonic irradiation. *Ultrason. Sonochem.*, **71**, 105366.
- Wu, J., Zhang, K., Cen, C., Wu, X., Mao, R., & Zheng, Y. (2021). Role of bulk nanobubbles in removing organic pollutants in wastewater treatment. *AMB Express*, **11**(1), 96.
- Yang, J., Xu, X., Jin, H., & Yang, Q. (2025). Preparation of air nanobubble-laden diesel. *Nanomaterials*, **15**(17), 1309.
- Yasuda, K., Matsushima, H., & Asakura, Y. (2019). Generation and reduction of bulk nanobubbles by ultrasonic irradiation. *Chem. Eng. Sci.*, **195**, 455–461.

トレハローストランスポーター発現細胞を用いた緩慢凍結保存メカニズムの研究 ～細胞内トレハロースの効果とガラス状態の重要性～

内田 努¹⁾, 古川真帆²⁾, 松尾 董²⁾, 黄川田隆洋^{3,4)}, 鈴木芳治⁵⁾, 佐々木海渡⁵⁾

2025年9月19日受付, 2025年10月24日受理

細胞の凍結保存技術は、畜産業、水産業分野のみならず、医療分野でも活用されている「生命の時間を止める」技術である。しかし未だ凍結保存できない細胞種は多く、また凍結保存された細胞の品質も十分に保証されていない。そのため、細胞の凍結保存メカニズムを科学的に解明する必要がある。本稿では、細胞との親和性が高く水和力が強いが、細胞内へ自発的に浸透できないトレハロースを凍結保護剤として用い、そのトレハロースを細胞内へ輸送できる機能を有した細胞を使って行った、凍結保存メカニズムを解明する研究成果の一部をまとめた。特に細胞内トレハロースの細胞保護効果とガラス化との関係について紹介した。

Studies on the mechanism of slow-freezing cryopreservation using trehalose transporter-expressing cells: The importance of intracellular trehalose and the glassy state

Tsutomu Uchida¹, Maho Furukawa², Sumire Matsuo², Takahiro Kikawada^{3,4}, Yoshiharu Suzuki⁵ and Kaito Sasaki⁵

Cell cryopreservation is a technique that "stops the time of life", which is utilized not only in the livestock and fisheries industries but also in the medical field. However, many kinds of cells cannot be cryopreserved yet, and the quality of cryopreserved cells cannot be fully guaranteed. Therefore, it is necessary to reveal the mechanism of cell cryopreservation scientifically. This paper summarizes some of the results of studies aimed to reveal the mechanism of cryopreservation using trehalose, which has high affinity for cells and strong hydration properties but cannot spontaneously penetrate into cells, as a cryoprotectant. The researches were conducted using cells that exhibiting the trehalose transporter on the cell membrane. In particular, we focused on the cryoprotective effect of intracellular trehalose and its relationship to vitrification.

キーワード：凍結保存, トレハロース, 凍結保護作用, ガラス化
cryopreservation, trehalose, cryoprotective effect, glassy state

1. Introduction

細胞の凍結保存技術は、家畜精子の凍結保存にグリセリ

ンが有効であることが1949年に発見されたことから、世界中で精力的に研究が始まったといわれている (Polge et al., 1949)。現在では主に生殖細胞の凍結保存が行われ、動

連絡先
内田 努
北海道大学 大学院 工学研究院 応用物理学部門
〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
Tel & Fax: 011-706-6635
Email: t-uchida@eng.hokudai.ac.jp

1) 北海道大学 大学院 工学研究院
Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan

2) 北海道大学大学院 工学院
Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan
3) 農業・食品産業技術総合研究機構 生物資源研究所
Institute of Agrobiological Sciences, National Agriculture and Food Research Organization, Tsukuba, Japan
4) 東京大学大学院 新領域創成科学研究科
Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Kashiwa, Japan
5) 東海大学理学部 物理学科, マイクロナノテクノロジーセンター
Department of Physics, School of Science, and Micro/Nano Technology Center, Tokai University, Hiratsuka, Japan

物の生育産業（水産・畜産業）に利用されたり、希少種の保存に利用されたりしている（e.g. 酒井, 1987）。最近では、ヒトの生殖細胞の凍結保存も行われている（日本生殖医学会, 日本産婦人科学会）。またこの技術は、生命の時間を止めることのできる唯一の技術ともいえる。しかしながら凍結保存のメカニズムはまだ科学的に十分解明されているとはいえず、脳の神経細胞や心臓の細胞、血中細胞など、需要が高い細胞の安全な保存技術は確立していない（Smith, 1957; Alink et al., 1976; Koch et al., 1991; Tamamori-Adachi et al., 2003; Yokomuro et al., 2003; Motomura et al., 2007; Holovati et al., 2009; Miyamura et al., 2010; Higgins et al., 2011; Uchida et al., 2012）。

細胞内には多くの水が存在し、単純に細胞を凍結させるとその水が氷結晶となり、細胞を破壊してしまう。すなわち、細胞の凍結保存は細胞内外水の凍結をいかに制御するか、という問題に帰着する（Mazur et al., 1972; Mazur, 1984; Meryman, 2007）。そこで凍結保存技術では、適切な凍結速度の制御と凍結保護剤（Cryoprotectant Agent: CPA）の添加による結晶化制御が重要となる。

凍結速度は大きく分けて「緩慢凍結法」と「急速凍結法」が知られている。緩慢凍結法では、細胞を含んだ水溶液をゆっくりと冷却していき、「細胞外水を先に凍結させることで細胞内水を脱水し、細胞内の溶質濃度を上げて凝固点降下することを利用して凍結を抑制、ガラス化することで細胞が生き残る」というメカニズムが一般的に知られている（Mazur et al., 1972; Mazur, 1984; Meryman, 2007）。この手法は、一度に大量の細胞（1mLの溶液中に数百万～数千万個の細胞）を凍結保存させることができるため、産業利用技術に用いられている。しかしこの時利用するCPAは、グリセリンやジメチルスルホキシド（DMSO）などの化学薬品で、細胞毒性などがあることが報告されている（Karow et al., 1967; Yu and Quinn, 1994; Lawson et al., 2011）。そのため再生医療などに利用するためには、より安全なCPAの開発が望まれている。一方急速凍結は、高濃度のガラス化剤をCPAとして細胞内外に添加し、氷結晶の生成を抑制する技術である（Rall and Fahy, 1985; Work, 2010）。試料全体の水を一気にガラス化する必要があるため、種の保存など稀少細胞や比較的体積の大きい卵細胞などの凍結保存に用いられている。ただしこの手法についても、CPAの細胞毒性のリスクが懸念されている。

我々は、天然CPAとして期待されているトレハロースを用い安全な凍結保存法を開発するとともに、産業利用されている緩慢凍結法のメカニズムを解明する研究を進めている。トレハロースは分子が大きいため、自発的には細

胞内へ輸送されない。そのため凍結液中に添加しただけではCPA効果が低いとされていた。そこで、トレハロース輸送タンパク質を細胞膜に発現させた細胞（Kikawada et al. 2007）を用いた実験系を構築し、通常では細胞内に取り込まれないトレハロースを細胞内へ輸送するとその凍結保護効果が有意に向上することを見出した（Uchida et al., 2017; 2019）。その後、細胞内へトレハロースを輸送した細胞内の水がガラス化しているか否かについての研究を、本研究集会参加者と共同で進めている。本論文ではこれまでの研究成果を概説し、今後の展望を述べる。

2. トレハローストランスポーター発現細胞の凍結保存

2.1 実験方法

研究に用いた細胞は、ネムリユスリカの幼虫から抽出されたTrehalose transporter（TRET1）を遺伝子導入で細胞膜に発現させたチャイニーズハムスター卵母細胞（CHO-TRET1細胞）である。TRET1は細胞内外のトレハロース濃度差に駆動され、トレハロースを選択的に高速・大量に双方向輸送することのできる膜タンパク質である（Kikawada et al. 2007）。発現を抑えた細胞（CHO-vector細胞）と同時に実験を行うことで、同じ細胞・同じ条件下において、細胞内にトレハロースがある状態とない状態を比較することができるユニークな実験系となっている。

細胞培養には、Nutrient Mixture F-12 HAM（Sigma-Aldrich）に10% FBS（Thermo Fisher Scientific）、1% ペニシリン/ストレプトマイシン（100 U/mL penicillin G and 100 mg/mL streptomycin, Thermo Fisher Scientific）、0.8% Hygromycin B solution（ナカライテスク）、1% Gluta MAX-1（Thermo Fisher Scientific）を混合した培地を使用し、310K、湿度100%、5% CO₂に調整したCO₂インキュベータ（MCO-18AIC, Sanyo）を用いた。

トレハロースはEnd toxin-freeの高純度薬品（（株）林原、現（株）ナガセヴィータから提供）で、培養液に0～1000 mMの濃度で加えた後200 nmメッシュで滅菌処理したものを凍結液とした。凍結液1 mL中に、細胞を10⁵～10⁶ cell/mLの濃度で分散させ、クライオチューブ（Thermo Fischer Scientific）に分注した。そして凍結前にCO₂インキュベータ内に静置して、細胞内へのトレハロース輸送や細胞からの事前脱水を行った。そして253K～液体窒素温度の範囲で一定温度に制御された条件下に試料を投入し、試料を凍結して1週間保存した。この時、凍結温度を変えることで凍結速度を変える効果を調べた（Uchida et al., 2017）。

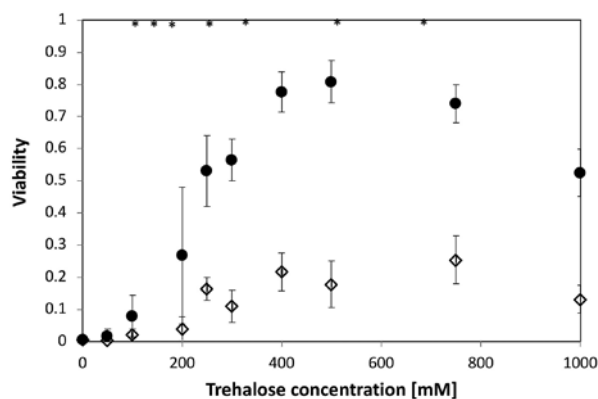


図1：CHO-vector細胞(◇)とCHO-TRET1細胞(●)の193Kにおける凍結・解凍後細胞率のトレハロース濃度依存性。CHO=vector細胞は凍結液置換後すぐに、CHO-TRET1細胞は凍結前に2時間310KのCO2インキュベーター内でトレハロース含有凍結液に浸漬させた後、実験に供した。*印は、2種類の細胞の生存率が、統計的に有意な差がある条件 ($p < 0.01$) を示す。(Remade from Uchida et al., 2019)

Figure 1: Viabilities of cryopreserved CHO-vector cells (open diamonds) and CHO-TRET1 cells (solid circles) at various extracellular trehalose concentrations. The cells were incubated for 2 h at 310K prior to the sample setting in the deep freezer (193K). After 1-week storage, the frozen sample was thawed and incubated with fluorescence dyes. The viability of each condition is the mean \pm SD of epifluorescence microscopic measurements. The asterisks mark cases with significant difference of viabilities between CHO-vector cells and CHO-TRET1 cells at the same freeze-thaw conditions ($p < 0.01$). (Remade from Uchida et al., 2019)

比較として、193Kのインキュベーターで凍結する際、直接クライオチューブを投入する場合と別に、凍結処理容器(BICELL, 日本フリーザー)に入れて凍結速度を変えた実験も行った。

保存した試料を310Kの恒温槽内に投入して急速解凍し、凍結液を培養液に置換したのちダブルステイン法(ナカライテスク)で蛍光染色し、蛍光顕微鏡(IX-71, Olympus)観察して生存率を求めた。またより精度を高め実験の効率を上げるため、フローサイトメトリー(MUSE™, Cytex)を使った実験も行った。さらに生き返った細胞の健全性を確認するため、生存率を測定したものと同一条件で凍結した細胞を通常培養し、生き残った細胞の健全性(接着能、増殖能)の確認を行った。

生存率の確度を高めるため、異なる細胞株を用いて同様の実験条件で凍結融解実験を、少なくとも3回繰り返した。そして各実験条件の生存率を、平均値 \pm 標準偏差(SD)で示した。ダブルステイン法で蛍光染色をしても発色しない細胞は測定不確かさとして見積もったが、いずれもSD値より小さかった。

統計分析は、Tukey-Kramer 検定 (Microsoft Excel 2010

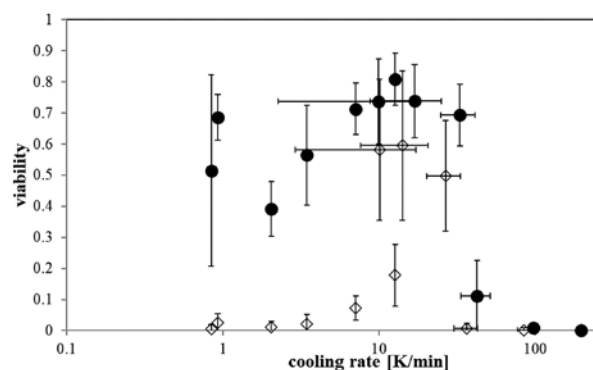


図2：CHO-vector細胞(◇)とCHO-TRET1細胞(●)の凍結・融解後生存率の凍結速度依存性, remade from Uchida et al. (2019)

Figure 2: Viabilities of cryopreserved CHO-vector cells (open diamonds) and CHO-TRET1 cells (solid circles) at various cooling rates. Experimental procedures and legends are similar to Fig. 1. (Remade from Uchida et al., 2019)

および BellCurve for Excel) による分散分析) を使用して、99% の信頼度で行った。

2.2 凍結・融解後生存率のトレハロース濃度依存性

図1にCHO-vector細胞(◇)とCHO-TRET1細胞(●)を0～1000 mMの異なるトレハロース濃度で193K条件下で凍結保存した際の生存率を示す (Uchida et al., 2017; 2019). CHO-vector細胞はどの濃度でも生存率が20%以下となり、ほとんど死滅していた。しかし、CHO-TRET1細胞は400～500 mM濃度を中心に高い生存率を示した。これらの結果から、細胞内へトレハロースを輸送することで細胞の凍結保存効果が顕著に増加することが示された。すなわち、トレハロースは天然CPAとして効果が大きいことが確認された。しかしその濃度には至適濃度が存在し、高濃度では逆効果になることがわかった。

2.3 凍結・融解後生存率の凍結速度依存性

2.2で求めた至適濃度である500mMのトレハロースを含む凍結液で、凍結温度を253～77K(液体窒素温度)まで変化させて凍結したときの、CHO-vector cellとCHO-TRET1 cellの生存率の凍結速度依存性の結果を図2に示す (Uchida et al., 2017; 2019).

30K/minよりも速い凍結速度では、生存率に対する凍結速度依存性は、vector細胞もTRET1細胞も生存率が低く、急速凍結ではこの手法での凍結保存が難しいことを示している。一方それより低速の緩慢凍結では、TRET1細胞はばらつきがあるものの概ね高い生存率を示し、凍結保存が可能であることがわかった。一方Vector細胞は、10

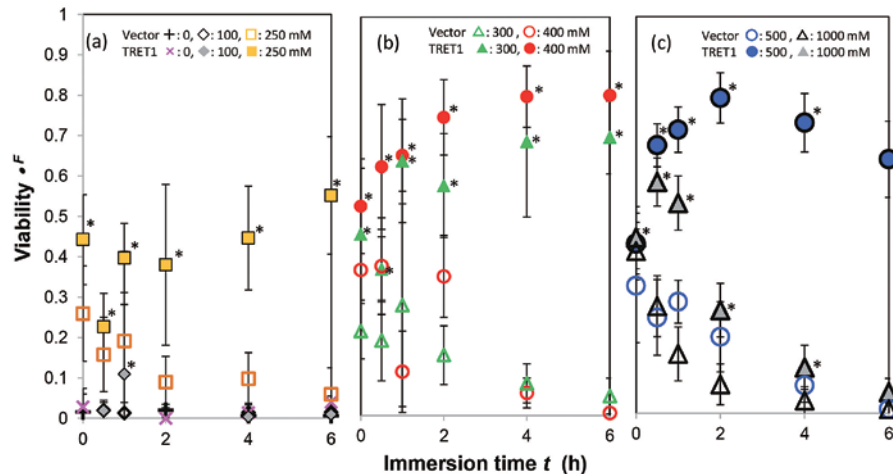


図3: CHO-vector細胞(白抜き印)とCHO-TRET1細胞(黒塗り印)の凍結・解凍後の生存率 η^F の浸漬時間依存性。凍結液中のトレハロース濃度 C_0 毎に凡例を変えてあり、(a) 300 mM未満の低濃度、(b) 300~400 mMの中濃度、(c) 500 mM以上の高濃度で分けて表示している。*印は、2種類の細胞の生存率が、統計的に有意な差がある条件($p < 0.01$)を示す。(Uchida et al., 2019)

Figure 3: Freeze-thaw viability η^F vs immersion time t of CHO-vector cells (open symbols) and CHO-TRET1 cells (solid symbols). (a) At the lowest extracellular trehalose-concentration C_0 conditions: 0, 100, and 250 mM. (b) At the intermediate C_0 conditions: 300 and 400 mM. (c) At the highest C_0 conditions: 500 and 1000 mM. Asterisk marks above the symbols of η^F_T mean that there is a significant difference between η^F_T and η^F_V at the same trehalose concentration ($p < 0.01$ by the Tukey-Kramer test). (Uchida et al., 2019)

~30K/minの狭い範囲で生存率が高くなるが、それより低速になると生存率が低下することがわかった。Mazur et al. (1972)の二因子仮説によれば、急速凍結下では細胞内凍結の抑制が、緩慢凍結下では高濃度溶液への長期曝露が、細胞の生存率を決定するとしている。これをもとにすると、細胞内トレハロースは30K/min以下の緩慢凍結であれば、有効に細胞内凍結を阻害して凍結保存を達成できることを示している。細胞内へトレハロースが取り込まれないVector細胞では、凍結過程で生じる凍結濃縮相に細胞が暴露され細胞が損傷してしまうが、TRET1細胞ではそこでもトレハロースを取り込み、濃度差を緩和して細胞の損傷を抑制していると考えられる。Vector細胞で10~30K/minの範囲で生存率が高かったのは、細胞が凍結濃縮相へ暴露されている時間が短く、その間にある程度の脱水が進んで細胞内凍結もある程度抑制されたからではないかと考えられる。しかし30K/min以上の凍結速度では、細胞内にトレハロースが取り込まれていないとしても、細胞内氷晶形成を阻害できなかったのではないかと考えられる。

2.4 凍結・融解後生存率の凍結前浸漬時間依存性

CHO-TRET1細胞にトレハロースを輸送するのにかかる時間を2時間として2.2, 2.3の実験を行ったが、実際どれ

くらい輸送されるのか、またその浸漬時間によって凍結前の細胞の状態がどのようになっているのかを明らかにするため、凍結・融解後生存率の凍結前浸漬時間依存性や、CHO-TRET1細胞中へのトレハロース輸送量の実測などを行った(Uchida et al., 2019)。

図3は、様々な濃度でトレハロースを添加した凍結液に0~6時間、CO₂インキュベータ内で浸漬させた後、193Kで凍結させ1週間保存した後解凍して生存率を計測した結果を示す。この図から、トレハロースが輸送されないCHO-vector細胞については、いずれの濃度でも浸漬時間0時間が最高生存率を示し、浸漬時間が長いほど生存率が低下していることがわかった。これに対しCHO-TRET1細胞は、低トレハロース濃度条件下では浸漬時間が長いほど生存率が向上する傾向がみられた。図1で高い生存率を示した400mMトレハロース含有液中では、生存率は浸漬時間約4時間で最高生存率を示し、それ以上の時間でもその生存率を維持した。500mM以上の濃度条件下では、最高生存率を示す浸漬時間が濃度とともに短くなり、それより長い浸漬時間条件での生存率は時間とともに低下することがわかった。これらの実験から、トレハロースの細胞内への輸送量には限界があり、その濃度と等張になる凍結液濃度以上の濃度の溶液中では逆に細胞に害を及ぼしている可能性が示唆された。

そこでCO₂インキュベータで浸漬させたCHO-TRET1細胞またはCHO-vector細胞を使って、実際に細胞中へ輸送されたトレハロース量を定量した。インキュベータから取り出した細胞をリン酸緩衝塩 (PBS) で3回洗浄して細胞外のトレハロースを除去した後、コントロールとしてソルビトールを0.1 mgを含むエタノール0.5 mLを加え、細胞を粉碎し細胞内液を採取した。この試料を高速液体クロマトグラフィー (HPLC: LC-10A, 島津製作所) で分析した。この測定の詳細はWatanabe et al. (2002)に記載されている。その結果、予想通り400mM、4時間浸漬条件下で最高値(約80 pg/cell)を示し、それより高濃度液に浸漬させても輸送量は増えないことがわかった。(図4)

これらの結果から実験条件によっては、必要以上に高濃度溶液に浸漬してしまっていて凍結前に細胞が弱ってしまっているのではないかと考えた。そこで、浸漬期間中のCHO-TRET1細胞またはCHO-vector細胞のアポトーシス(細胞の自発的な死)の割合(アポトーシス率)を計測した。輸送トレハロース量の測定と同様に、一定の濃度(0, 100, 250, 500, 750 mM)の凍結液に一定時間(0.5, 1, 2, 4, 6時間)浸漬させた細胞を取り出し、フローサイトメトリー (Muse™, Cytex) を用いて、Annexin-Vと7-Aminoactinomycin D (7-AAD) 核染色色素からなる二重染色液 (Annexin V & Dead Cell Kit, Cytex) により初期、後期のアポトーシス率を測定した。

図5に示すように、CHO-vector細胞はトレハロース濃度や浸漬時間が増加するとともにアポトーシス率が増加することがわかった。これに対しCHO-TRET1細胞は400mM未満の濃度条件下ではあまりアポトーシス率に変化がなかったが、高濃度条件下ではCHO-vector細胞と同様、トレハロース濃度と浸漬時間とともにアポトーシス率が増加した。

以上の結果から、CHO-TRET1細胞にはトレハロース輸送量の上限が存在し、細胞外濃度400mMの時に2~4時間で最大量を輸送して細胞内外が等張になると考えた。すなわち、それ以上のトレハロース濃度条件下ではCHO-TRET1細胞といえども細胞外の方がトレハロース濃度が常に高く、浸透圧差による脱水ストレスを受けて凍結前に細胞が弱っていたことがわかった。

そこで、細胞中へのトレハロース輸送過程と、細胞外への脱水過程のいずれのプロセスが凍結保存効果に重要であるかを検討するため、簡単なモデルを使って生存率との関係を考察した (Uchida et al., 2019)。CHO-vector細胞は、細胞外に濃度C₀のトレハロースが存在する環境で浸透圧差が生じて脱水するため、細胞の体積がV₀からδVだけ

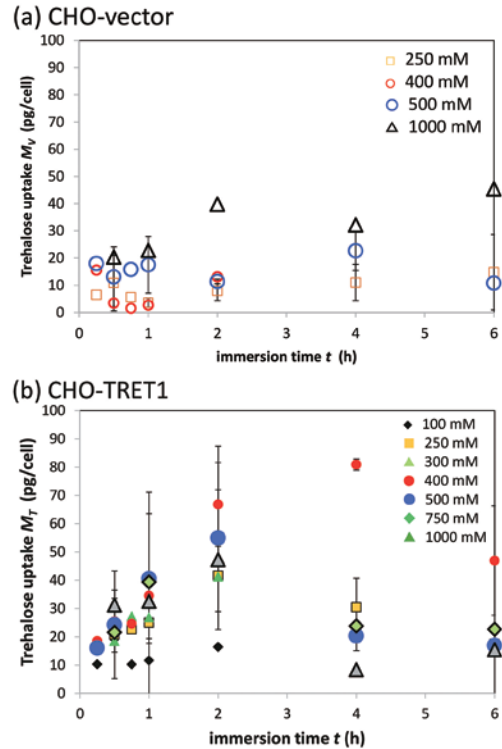


図4：細胞中に輸送されたトレハロース量の浸漬時間依存性 (a) CHO-vector細胞 M_v , (b) CHO-TRET1細胞 M_T
Figure 4: Amount of trehalose taken into CHO-vector cells (M_v) and CHO-TRET1 cells (M_T) vs immersion time t . Extracellular trehalose concentration conditions: 100, 250, 300, 400, 500, 750, and 1000 mM. (Uchida et al., 2019)

減少するというモデルを考えた。一方CHO-TRET1細胞は、細胞内外のトレハロース濃度差によって細胞外から細胞内へトレハロースをC_{in}だけ輸送するので、この浸透圧差が減少するとした。これらの仮定から、最終的な体積変化率($V_0 - \delta V$) / V_0 は、(1)式で与えられる。

$$\frac{(V_0 - \delta V)}{V_0} = \frac{C_{out}}{(C_0 - C_{in}) + C_{out}} \quad (1)$$

ここで、C_{out}は細胞外培地中に含まれる電解質濃度であり、PBS水溶液を参考にC_{out} = 154 mMとした。

これらの結果をグラフにあらわしたものが、図6である。比較のため、2時間浸漬条件で-80℃凍結させた細胞の生存率を η_T^F として重ねて示している (■)。細胞内へ輸送されるトレハロース量は、もし細胞に限界が無ければ細胞外濃度C₀が高いほど多くなるはずである (m_{in}, 点線)。しかし実際には図4に示すように、(図6ではC_{in}, ●) 約400 mMより低い濃度ではこの法則に従うが、それ以上になると一定かやや低下する。(ここでC_{in}が高濃度条件下でやや低下しているのは、細胞のアポトーシスによって計測値

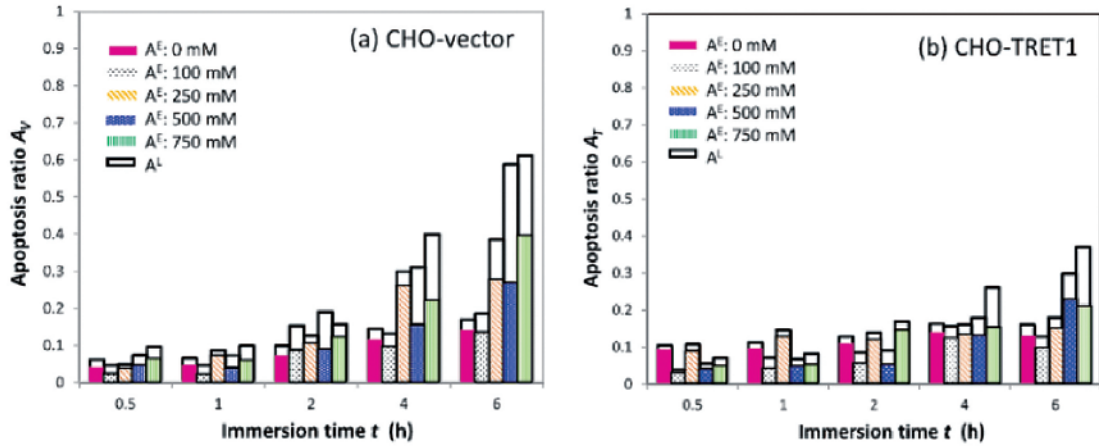


図5：凍結前にCO₂インキュベータ内で凍結液に浸漬させた細胞のアポトーシス率のトレハロース濃度・浸漬時間の長さ依存性。(a) CHO-vector細胞 A_{V_0} , (b) CHO-TRET1細胞 A_{T_1} . 式アポトーシス率 A^E (黒塗り印) に後期アポトーシス率 A^L (白抜き) を重ねて示している。(Uchida et al., 2019)

Figure 5: Apoptotic ratios of CHO-vector and CHO-TRET1 cells under various C₀ conditions and immersion times. Bottom of each bar shows the ratio of early apoptosis (A^E). Added white bar on top shows corresponding ratio of late apoptosis (A^L)

が過小評価されてしまった結果であると考えている。) この時、脱水により細胞の大きさがどれくらい収縮したか ($(V_0 - \delta V) / V_0$, \diamond) を計算したところ、 C_0 が400 mMまではほとんど変化なく、脱水の影響がみられない可能性が示唆された。これに対し高濃度環境下では脱水により細胞の大きさが収縮するであろうことが示された。凍結前の凍結液浸漬過程におけるアポトーシス率と $\delta V / V_0$ 値との相関が良かったことから ($R^2 = 0.84$), CHO-TRET1細胞は400 mM以下ではトレハロース導入量に応じて生存率が向上するが、それ以上では脱水ストレス等により生存率が低下してしまうことが示唆された。このことから、細胞の緩慢凍結保存メカニズムとして必須とされていた脱水プロセスが、実際にはどのような機序で生存率向上に寄与しているのか、見直す必要があると考えた。

3. 高圧ガラス化法でのトレハローストランスポーター発現細胞の凍結保存

TRET1発現細胞を用いた研究から、細胞内へトレハロースを500 mM程度の濃度で輸送すれば、生存率が向上することがわかった。しかしこの濃度でも、凍結する温度(凍結速度)によって生存率が大きく変わるため(図2参照)、トレハロースが細胞内の水をどのように制御して生存率向上に寄与しているかについての知見は得られていない。また前述のように、細胞内水を脱水することが細胞の凍結保存に必須ではないことが示唆され(Uchida et al., 2019)、凍結条件下で細胞内水がガラス状態になっている

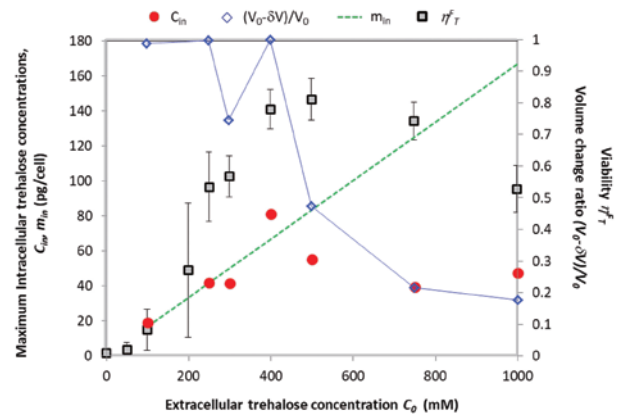


図6：モデルから求めた細胞からの脱水率 $(V_0 - \delta V) / V_0$ (\diamond 印) の細胞外トレハロース濃度 C_0 依存性。比較のため、細胞内トレハロース量(モデル：点線、実測：●印)およびCHO-TRET1細胞の凍結解凍後の生存率 η_T^F (□印) を示した(Uchida et al., 2019)

Figure 6: Comparison to model of trehalose uptake. C_{in} is the maximum amount of intracellular trehalose measured in the CHO-TRET1 cell. m_{in} is the maximum amount of trehalose expected to inflow into the cell when equilibrated to C_0 , assuming no limit for uptake. $(V_0 - \delta V) / V_0$ is the volume change ratio of the cells, owing to dehydration. η_T^F is the freeze-thaw viability of CHO-TRET1 cells at various C_0 conditions for a 2-h immersion time. (Uchida et al., 2019)

のが問題として注目された。

そこで本研究では細胞内外の水の構造変化を、高圧下で凍結させる技術(Mishima and Suzuki, 2001; Suzuki and Mishima, 2002)を使って積極的に制御して、水の構造が細胞の凍結融解生存率に及ぼす影響を調べた。もし細胞内の水のガラス化が重要なのであれば、氷Ihより体積変化の少ない高圧氷やガラスを生成させれば、細胞の生存率が向上するはずだと考えた。

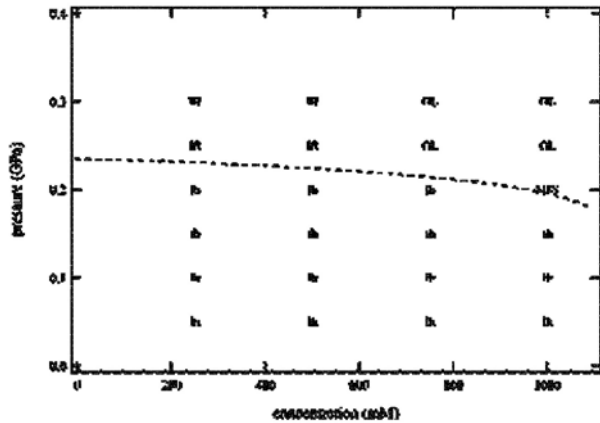


図7：トレハロース含有凍結液のPLCV法による固相のトレハロース濃度-圧力相図 (Ih: 氷Ih, III: 高圧氷, GL: HDA様ガラス) 点線は、氷Ih相と高圧氷相との境界を表す (Uchida et al., 2024)
Figure 7: Phase diagram of trehalose aqueous solution by PLCV (Ih: ice Ih, III: high-pressure ice, GL: HDA-like glass, MIX: mixture of III and GL) (Uchida et al., 2024)

3.1 実験方法

実験に用いた細胞は、2章と同様のCHO-TRET1細胞とCHO-vector細胞である。これらの細胞を、培養液にトレハロースを400 mM溶解させた凍結液中に、 10^6 cells/mLの濃度で分散させ実験に供した。実験装置のある東海大まで輸送する前の細胞の生存率は、 0.86 ± 0.10 であった。

本研究で用いたガラス化学法は、Suzukiら (Mishima and Suzuki, 2001; Suzuki and Mishima, 2002; Suzuki and Takeya, 2020; 2022) によって開発されたPressure Liquid Cooling Vitrification (PLCV)法である。インジウムの容器中に液体試料(約 2 cm^3)を入れ、室温でプレス機により実験圧力 P_{exp} まで加圧後、 P_{exp} に保った状態のまま液体窒素で冷却し、40 K/minの冷却速度で77Kに冷却した。77Kで圧力を1気圧まで開放し、77Kに保ったまま試料を回収、保存、輸送した。

はじめPLCV法でトレハロース水溶液がガラス化する圧力・濃度条件を調べ、その条件でCHO細胞が圧力に耐えられるかの予備実験を行った後、凍結保存実験を行った。トレハロース濃度を250 ~ 1000 mM, 圧力を0.05 ~ 0.3 GPaの範囲で行った予備実験から、トレハロース水溶液の固相としては、通常の氷相 (Ih), 高圧氷相 (IIIと予想される), および非晶質相(高密度ガラス(HDA)様のガラス)の3種類が観測され、Ih相は750 mM以下の濃度では0.2 GPa以下、1000 mMでは0.15 GPa以下で観測された (図7: Uchida et al., 2024)。

また室温条件で1000 mM凍結液中に分散したCHO-TRET1細胞を0.3 GPaまでの圧力をかけて減圧後にトリパ

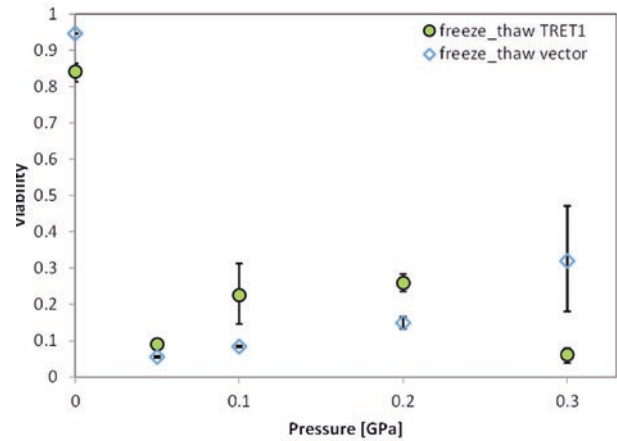


図8：PLCV法に依るCHO-vector細胞(◇)とCHO-TRET1細胞(●)の生存率の圧力依存性。コントロールとして、未加圧の細胞の凍結・解凍後生存率をy軸(0 GPa)上に示した。(Uchida et al., 2024)

Figure 8: Pressure dependence of viability of CHO-vector (open diamonds) and CHO-TRET1 cells (solid circles) after PLCV operation. Data of 0 GPa show the viability of each control cell (no pressurization) (Uchida et al., 2024)

ンプル染色で生存率を調べたところ、0.3 GPaでは加圧前より2割程生存率が下がったが、0.2 GPa以下では加圧前と誤差範囲内で一致した。これらの予備実験の結果から、本実験ではトレハロース濃度1000 mM, 圧力は0.3 GPa以下で行った。2章の結果(図3; Uchida et al. 2019)から、CHO-vector細胞に対しては凍結液に置換後すぐに実験を開始し、CHO-TRET1細胞に対しては0.5時間浸漬させてから開始することで、細胞に対しての浸透圧ストレスをなるべく軽減させた。

3.2 PLCV法によるCHO細胞の凍結解凍生存率の圧力依存性

一定圧力条件下で室温から液体窒素温度まで冷却すると、0.3 GPaではガラス化または高圧氷相の生成により試料体積が若干減少する一方、0.2 GPa以下では氷Ih相の生成により大きな体積増加が見られた。このことから、少なくとも細胞外水は0.3 GPa条件下でガラス化していることが確認できた。またこれらの傾向は、CHO-TRET1細胞でも同様であることを確認した。

凍結回収したサンプルを解凍後、細胞の生存率を測定した (図8: Uchida et al., 2024)。コントロールとして、加圧せず凍結解凍した試料の結果を0 GPa (y軸上) に示した。コントロールの生存率が0.8以上であるのに対し、PLCV法により凍結した試料の生存率は全体的に低かった。その中でも圧力依存性を見てみると、CHO-TRET1細胞は0.3

GPaではほぼ全滅なのに対し, 0.2, 0.1 GPa条件下では比較的高い生存率を示した。ただし0.05 GPaでは再び低い生存率となった。CHO-vector細胞は, 高圧ほど生存率が高い, という傾向を示した。

CHO-vector細胞の生存率の圧力依存性は, 細胞外トレハロースの凍結に及ぼす影響を反映していると考えられる。すなわち, 細胞外トレハロースによる凍結保護効果は, 細胞外氷相が高圧相あるいはガラス相になると高まると言える。しかし細胞内にはトレハロースは輸送されていないので, 凍結によって氷結晶が生成されている可能性がある。一方でCHO-TRET1細胞の結果は, 細胞外凍結に加え細胞内にもトレハロースがあることによる影響を反映しているはずである。0.3 GPa加圧下のCHO-TRET1細胞については, 細胞内水も高圧氷やガラス相になり氷Ih相の形成が抑制されるので生存率が高まると期待されたが, 細胞の生存率はほぼゼロになってしまった。すなわち細胞内水の結晶化を抑制することだけでは, 生存率を向上させるどころかむしろ低下してしまうことが示された。また細胞外で氷Ih相が形成される0.2 GPa以下の圧力条件下で, 両細胞とも高圧の方が生存率が高くなった。このことから, 氷Ih結晶が生成する条件下では, 圧力が高いほど生存率を高める要因があることが示唆された。

0.3 GPa条件で凍結した細胞についてCHO-vector細胞で生存率が高く, CHO-TRET1細胞で生存率が低下した要因として, 解凍時の固-固相転移や, 微細結晶の再結晶現象が考えられる。Suzuki & Takeya (2022) によると, 0.023 mol/mol (約1.5M) のトレハロース水溶液をPLCV法で0.3 GPaの圧力下で凍結した場合, 77Kではアモルファス相であるが, 約160Kで結晶化が起こる。この時の微細結晶の粒径は, 3~8 nm程度と見積もられている。つまりトレハロースを含むことによってより微細な結晶が生じると考えられる。PLCV法で形成された細胞内ガラス相(細胞内には0.5M程度のトレハロースが導入される(図4: Uchida et al., 2024) ことから, 高圧氷相が生成されている可能性が高い)が, 昇温時に急激に再結晶や氷Ih相への相変化を起こしたのかもしれない。特に細胞内で氷相転移や再結晶が起きることで, 致死的状态になったことが考えられる。

Vector細胞は細胞内にトレハロースが導入されないため, 細胞内水は氷Ih相になっている可能性がある。昇温時でも固-固相転移が起きなかったのではないだろうか。0.2 GPa以下の条件における生存率の圧力依存性は, 細胞内外とも氷Ihが形成されていることが考えられるため, 少なくとも昇温時に固-固相転移は起きていないと思われる。そのため, 何か高圧ほど生存に有利な条件が

あったのではないか。例えば形成される氷Ih結晶粒径が高圧ほど小さく, 再結晶成長速度がトレハロースによって抑制されていれば, 生存率が高まる可能性もあろう。今後, 形成される結晶の特性についても調査が進めば, 詳細を明らかにできるだろう。

ちなみに, 加圧下で解凍したらこの現象が抑えられるかと考えて, 加圧したまま解凍してみる実験を行った。しかし結果は, 圧力を維持したまま解凍しても, 生存率は低くなってしまった。解凍後の細胞を顕微鏡観察した結果, 細胞自身の形態は保たれていた。つまり, 細胞内で氷Ih結晶が再結晶していても, 細胞を破壊するほどの大きさにはなっていないようである。

解凍時の結晶化, 再結晶化プロセスが凍結保存された細胞の生死に影響を及ぼすということは, 先行研究(Mazur, 1966; 1977; 1984; Mazur et al., 1972; Hey and Macfarlane, 1998; Meryman, 2007; Ishiguro and Horimizu, 2008; Seki and Mazur, 2009; 2012; Klemhans et al., 2010)でも報告があるが, 本研究の結果から元の固相状態の違いがこれらのプロセスの影響度を定める要因である可能性が示唆された。従って, 通常の凍結保存においてもガラス化することより, 凍結によって生じた固相の融解中での変化を抑制することの方が, 生存率の向上に重要であると考えられる。

4. まとめと今後の課題

細胞の凍結保存(特に緩慢凍結の場合)のメカニズムとして, 「凍結時に細胞外氷晶の生成により細胞内水が脱水され, 細胞内の残存水は凍結濃縮やCPA的作用により結晶化せずガラス化する」ということが提唱されている(Mazur, 1984; Mazur et al., 1972; Meryman, 2007)。すでに産業化されている技術であるので, この仮説は一般的に認知されているが, ニューロンや心筋細胞, 血中細胞など需要の高い細胞で凍結保存技術が確立していない物が多い(Smith, 1957; Alink et al., 1976; Koch et al., 1991; Tamamori-Adachi et al., 2003; Yokomuro et al., 2003; Motomura et al., 2007; Holovati et al., 2009; Miyamura et al., 2010; Higgins et al., 2011; Uchida et al., 2012)。また産業化されている細胞についても, 長期に保存された細胞の品質が低下する現象も報告されている(Miyaki, 2010; Miyaki et al., 2005)。すなわちこの仮説は, 必ずしも科学的に検討されているわけではないと言える。そればかりか, 凍結時の脱水がいつ, どの程度起こると凍結保存ができるかなどの定量性や, 細胞内水がガラス化しているか否かの直接観測などはほとんどされていない。私たちはこの課題に「水の凍結

制御」という立場から挑戦しており、本稿では細胞内に天然CPAの一つであるトレハロースを輸送することのできるユニークな細胞を用い、細胞内トレハロースのCPA効果を確認するとともに、脱水の効果やガラス化の影響などを調べた成果の一部を報告した。

脱水の効果については、現在水チャンネルタンパク質(AQP)を細胞膜に発現させた細胞(Kato et al., 2014)を用いて研究を進めており、凍結時の脱水がいつ、どの程度起こると凍結保存ができるかについて知見を得はじめている(Matsuo et al., 2025; 松尾ほか, 2025)。緩慢凍結では、細胞膜を通した脱水速度も温度低下速度より早く、図2の現象を説明できることがわかってきた。AQPを通した脱水速度はさらに速いため、80K/min以上の凍結速度で生存率が低下している条件において、効果を発揮することがわかった。今後、細胞膜の透水性の温度依存性等を明らかにし、脱水の効果を定量化していく必要がある。

一方ガラス化については、個々の細胞内での水の状態を検出する技術が開発できておらず、巨視的な観測結果から類推するに留まっている。通常、細胞内の水がガラス状態か氷晶形成されたかを判断するには、光学顕微鏡によるフラッシング現象(Asahina, 1966)を利用する。しかし可視光の波長以下の微細な氷晶とガラス状態とを区別することはできない。X線や中性子線回折等の固体の構造を解析する手法は、その空間分解能や感度が単一細胞の中の水と外の水との区別をつけられるほど高くはない。そこで顕微分光法(Yu et al., 2019; Pi et al., 2019)が、現時点では直接観測の可能性が高く、細胞内の水の状態をある程度把握できるところまで来ているので、今後はそうした技術を導入して、個々の細胞の生死と結びつけた計測を行っていく予定である。

謝辞

本研究は、科学研究費(26105009, 17K1883407, 22K1867802)、および(公財)秋山記念生命科学振興財団2023年度研究助成よりFinancial supportsを受けた。トレハロース(エンドトキシンプリー)は林原(株)(現:(株)ナガセヴィータ)から提供いただいた。HPLC測定は、農研機構の白鳥氏、水谷氏に協力いただいた。また本研究は、北海道大学低温科学研究所共同研究(22S002, 23S002, 24S002, 25S001)における有意義な議論を経て推進された。

参考文献

- Asahina, E. (1966) Freezing injury in egg cells of sea urchin. In: Asahina, E. (ed) *Cellular Injury and Resistanc, in Freezing Organisms*, Inst. Low Temp. Sci., Sapporo, 211–229.
- Alink, G.M., C.C. Verheul, and P.G.J. Offerijns (1976) The effect of cooling rate and dimethyl sulfoxide concentration on low temperature preservation of neonatal rat heart cells, *Cryobiology*, **13**, 295–304.
- Hey, J.M., and D.R. Macfarlane (1966) Crystallization of ice in aqueous solutions of glycerol and dimethyl sulfoxide 1. A comparison of mechanisms, *Cryobiology*, **33**, 205–216.
- Hey, J.M., and D.R. Macfarlane (1998) Crystallization of ice in aqueous solutions of glycerol and dimethyl sulfoxide 2. Ice crystal growth kinetics, *Cryobiology*, **37**, 119–130.
- Higgins, A.Z., D.K. Cullen, M.C. LaPlaca, and J.O.M. Karlsson (2011) Effects of freezing profile parameters on the survival of cryopreserved rat embryonic neural cells, *J. Neurosci. Methods*, **201**, 9–16.
- Holovati, J.L., M.I.C. Gyongyossy-Issa, and J.P. Acker (2009) Effects of trehalose-loaded liposomes on red blood cell response to freezing and post-thaw membrane quality, *Cryobiology*, **58**, 75–83.
- Ishiguro, H., and T. Horimizu (2008) Three-dimensional microscopic freezing and thawing behavior of biological tissues revealed by real-time imaging using confocal laser scanning microscopy, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **51**, 5642–5649.
- Karow, A.M. Jr., O. Carrier Jr., and W.C. Holland (1967) Toxicity of high dimethyl sulfoxide concentrations in rat heart freezing, *Cryobiology*, **3**, 464–468.
- Kato, Y., T. Miyauchi, Y. Abe, D. Kojic, M. Tanaka, N. Chikazawa, Y. Nakatake, S.B.H. Ko, D. Kobayashi, A. Hazama, S. Fujiwara, T. Uchida, and M. Yasui (2014) Unprecedented cell-selection using ultra-quick freezing combined with aquaporin expression, *PLoS One*, **9** (2), e87644.
- Kikawada, T., A. Saito, Y. Kanamori, Y. Nakahara, K. Iwata, D. Tanaka, M. Watanabe, and T. Okuda (2007) Trehalose transporter 1, a facilitated and high-capacity trehalose transporter, allows exogenous trehalose uptake into cells, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **104**, 11585–11590.
- Kleinhans, F.W., S. Seki, and P. Mazur (2010) Simple, inexpensive attainment and measurement of very high cooling

- and warming rates, *Cryobiology*, **61** (2), 231–233.
- Koch, E., M. Larak, and F. Ellendorff (1991) Comparative studies on in vitro reactivity of fresh and cryopreserved pig lymphocytes, *Cryobiology*, **28**, 405–412.
- Lawson, A., H. Ahmad, and A. Sambanis (2011) Cryotoxicity effects of cryoprotectants as single-component and cocktail vitrification solutions, *Cryobiology*, **62**, 115–122.
- Matsuo, S., K. Yamazaki, M. Yasui, Y. Abe, and T. Uchida (2025) Cooling-rate dependence of the cryopreservation of aquaporin-overexpressing cells with a non-permeable cryoprotectant, *Cryobiology*, **119**, 105237.
- 松尾董, 安井正人, 阿部陽一郎, 内田 努 (2025) AQP4過剰発現細胞の脱水速度の温度依存性の測定, *Cryobiology and Cryotechnology*, in press. (in Japanese with English Summary)
- Mazur, P. (1966) Physical and chemical basis of injury in single-celled microorganisms subjected to freezing and thawing, In: Meryman, H.T. (ed) *Cryobiology*, Academic Press, New York, 213–315.
- Mazur, P. (1977) The role of intracellular freezing in the death of cells cooled at supraoptimal rates, *Cryobiology*, **14**, 251–272.
- Mazur, P. (1984) Freezing of living cells: mechanisms and implications, *Am. J. Physiol.* **247**, C125–C142.
- Mazur, P., S.P. Leibo, and E.H.Y. Chu (1972) A two-factor hypothesis of freezing injury, *Exp. Cell Res.* **71**, 345–355.
- Meryman, H.T. (2007) Cryopreservation of living cells: principles and practice, *Transfusion*, **47**, 935–945.
- Mishima, O., and Y. Suzuki (2001) Vitrification of emulsified liquid water under pressure, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4199–4202.
- Miyaki, K., S. Nakano, H. Ohta, and H. Kurokura (2005) Cryopreservation of kelp grouper *Epinephelus moara* sperm using only a trehalose solution, *Fish Sci.*, **71**, 457–458.
- Miyaki, K. (2010) Cryopreservation of fish spermatozoa, *Refrigeration*, **85**, 295–299. (in Japanese with English Summary)
- Miyamura, K., M. Nagayama, K. Gohara, T. Taira, K. Shimizu, M. Sakai, and T. Uchida (2010) Evaluation of viability of cryopreserved rat cardiac myocytes and effects of dimethyl sulfoxide concentration on cryopreservation, *Cryobiology and Cryotechnology*, **55** (2), 111–117. (in Japanese with English Summary)
- Motomura, J., T. Uchida, M. Nagayama, K. Gohara, T. Taira, K. Shimizu, and M. Sakai (2007) Effects of additives and cooling rates on cryo-preservation process of rat cortical cells, In: Kuhs, W.F. (ed) *Physics and Chemistry of Ice*, Royal Society of Chemistry, London, 409–416.
- (公社) 日本産婦人科学会, [https://jsog.or.jp/medical/865/\(25/9/13訪問\)](https://jsog.or.jp/medical/865/(25/9/13訪問))
- (一社) 日本生殖医学会, <https://jsrm.or.jp/index.html> (25/9/13訪問)
- Pi, C.H., G. Yu, P.I. Dosa, and A. Hubel (2019) Characterizing modes of action and interaction for multicomponent osmolyte solutions on Jurkat cells, *Biotech. Bioeng.*, **116**, 631–643.
- Polge, C., A.U. Smith, and A.S. Parkes (1949) Revival of spermatozoa after vitrification and dehydration at low temperatures, *Nature*, **164**: 666.
- Rall, W.F., and G.M. Fahy (1985) Ice-free cryopreservation of mouse embryos at -196 degree C by vitrification, *Nature*, **313**, 573–575.
- 酒井昭 (1987) *凍結保存: 動物・植物・微生物*, 朝倉書店.
- Seki, S., and P. Mazur (2009) The dominance of warming rate over cooling rate in the survival of mouse oocytes subjected to a vitrification procedure, *Cryobiology*, **59**, 75–82.
- Seki, S., and P. Mazur (2012) Ultra-rapid warming yields high survival of mouse oocytes cooled to -196°C in dilutions of a standard vitrification solution, *PLoS ONE*, **7** (4), e36058.
- Smith, A. (1957) problems in the resuscitation of mammals from body temperatures below 0°C, *Proc Royal Soc London, Ser B, Biological Sciences*, **147**, 533–544.
- Suzuki, Y., and O. Mishima (2002) Raman spectroscopic study of glassy water in dilute lithium chloride aqueous solution vitrified under pressure, *J. Chem. Phys.*, **117**, 1673–1676.
- Suzuki, Y., and S. Takeya (2022) Transformation process of ice crystallized from a glassy dilute trehalose aqueous solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 26659–26667.
- Suzuki, Y., and S. Takeya (2020) Slow crystal growth of cubic ice with stacking faults in a glassy dilute glycerol aqueous solution, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 9432–9438.
- Tamamori-Adachi, M., H. Ito, P. Sumrejkanchanakij, S. Adachi, M. Hiroe, M. Shimizu, J. Kawauchi, M. Sunamori, F. Marumo, S. Kitajima, and M. Ikeda (2003) Critical role of cyclin D1 nuclear import in cardiomyocyte proliferations, *Circ Res*, **92**, e12-e19.
- Uchida, T., M. Furukawa, T. Kikawada, K. Yamazaki, and K. Gohara (2017) Intracellular trehalose via transporter TRET1 as a method to cryoprotect CHO-K1 cells, *Cryobiology*, **77**, 50–57.
- Uchida, T., M. Furukawa, T. Kikawada, K. Yamazaki, and K.

- Gohara (2019) Trehalose uptake and dehydration effects on the cryoprotection of CHO-K1 cells expressing TRET1, *Cryobiology*, **90**, 30–40.
- Uchida, T., S. Masuto, T. Kikawada, M. Yasui, and Y. Abe (2024) Mechanism of slow-freezing cryopreservation using trehalose as a cryoprotectant agent, *Cryobiology and Cryotechnology*, **70** (1), 7–15.
- Uchida, T., Y. Suzuki, K. Sasaki, and T. Kikawada (2024) Cryopreservation of CHO-TRET1 cells using Pressure Liquid Cooling Vitrification method, *Cryobiology and Cryotechnology*, **70** (2), 83–93.
- Uchida, T., K. Miyamura, M. Nagayama, and K. Gohara (2012) Experimental investigations of cryopreservation mechanisms on dispersed rat cardiac myocytes with dimethyl sulfoxide, *Cryobiology and Cryotechnology*, **58** (1), 59–63. (in Japanese with English Summary)
- Watanabe, M., T. Kikawada, N. Minagawa, F. Yukuhiro, and T. Okuda (2002) Mechanism allowing an insect to survive complete dehydration and extreme temperatures, *J. Exp. Bio.*, **205**, 2799–2802.
- Wowk, B. (2010) Thermodynamic aspects of vitrification, *Cryobiology*, **60**, 11–22.
- Yokomuro, H., A.G.D. Mickle, R. Weisel, and R. Li (2003) Optimal conditions for heart cell cryopreservation for transplantation, *Mol. Cell Biochem.*, **242**, 109–114.
- Yu, G., R. Li, and A. Hubel (2019) Interfacial interaction of sucrose during cryopreservation detected by Raman spectroscopy, *Langmuir*, **35**, 7388–7395.
- Yu, Z.-W., and P.J. Quinn (1994) Dimethyl sulphoxide: a review of its applications in cell biology, *Biosci. Rept.*, **14**, 259–281.

第 3 章

氷のポリモルフィズム

氷多形の命名問題

小松 一生¹⁾

2025年9月26日受付, 2025年11月14日受理

氷には20を超える多形の存在が確認されており, それぞれ異なるローマ数字が付与されている. 近年の実験技術の発展に伴って, 氷多形の発見のペースは早まっている. 一方, どのような実験的証拠が得られればローマ数字を付与してよいかについての基準には, あいまいさが残っている. 本稿では, まず「結晶」や「相」といった基本概念の定義を確認し, そのうえで相転移の判別が困難な氷多形の具体例を取り上げる. 最後に, 氷多形におけるローマ数字付与の基準について, 筆者の見解を整理して述べることをとする.

Nomenclature problems of ice polymorphs

Kazuki Komatsu¹

More than twenty polymorphs of ice have been identified to date, each assigned a distinct Roman numeral. In recent years, advances in experimental techniques have further accelerated the pace of discoveries of new ice polymorphs. Nevertheless, the criteria for determining what kind of experimental evidence are sufficient to justify the assignment of a new Roman numeral remain somewhat ambiguous. In this article, I first review the definitions of fundamental concepts such as “crystal” and “phase,” and then highlight examples of ice polymorphs for which phase transitions are difficult to discern. Finally, I present my perspective on the criteria for assigning Roman numerals to ice polymorphs.

キーワード: 氷多形, 結晶, 相
Ice polymorphs, Crystal, Phase

1. はじめに

多形 (polymorph) とは, 化学組成が同一である物質で, 結晶構造が互いに異なるものをいう. ほとんどの結晶が, 温度や圧力に応じて複数の多形を取りうることが知られているが, 氷は, 2025年9月時点において少なくとも20の多形の存在が明らかになっており (Kobayashi et al., 2025; Komatsu, 2022), その数の多さにおいて他の物質を

圧倒している. 一般に, 多形を区別する方法として, 1) I, II, III...のようにローマ数字をつけるもの, 2) $\alpha, \beta, \gamma...$ のようにギリシャ文字をつけるもの, 3) 発見者が自由に名付けるもの, の主に3パターンがあり, どのパターンになるかは最初の多形の発見者の方針に従うケースが多い. 氷の場合は, 1900年にTammannが氷II, IIIを報告して以来 (Tammann, 1900), ローマ数字で番号付けされている. 表1に, 現在まで知られている氷XIXまでの氷多形について,

連絡先
小松 一生
東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設
〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
Tel: 03-5841-4450
Email: kom@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp

1) 東京大学大学院理学系研究科 附属地殻化学実験施設
Geochemical Research Center, Graduate School of Science,
The University of Tokyo

表1：各氷多形の空間群および初めて報告した論文¹とその同定手法（XRD: X線回折, ED: 電子線回折, ND: 中性子回折, VC: 体積変化, DM: 誘電率測定, IR: 赤外吸収分光, QENS: 中性子準弾性散乱）

氷多形	空間群	初出の論文	同定手法
I _h	$P6_3/mmc$	(Bragg, 1921; Dennison, 1920; Dennison, 1921; John, 1918) ¹	(XRD) ¹
I _c	$Fd\bar{3}m$	(König, 1943) ² ; del Rosso et al., 2020; Komatsu et al., 2020	(ED) ² , ND
II	$R\bar{3}$	Tammann, 1900	VC
III	$P4_12_12$	Tammann, 1900	VC
IV	$R\bar{3}c$	Bridgman, 1935	VC
V	$A2/a$	Bridgman, 1912	VC
VI	$P4_2/nmc$	Bridgman, 1912	VC
VII	$Pn\bar{3}m$	Bridgman, 1937	VC
VIII	$I4_1/amd$	Whalley et al., 1966	DM
IX	$P4_12_12$	Whalley et al., 1968	DM
X	$Pn\bar{3}m$	A oki et al., 1996; Goncharov et al., 1996	IR
XI	$Cmc2_1$	Kawada, 1972	DM
XII	$I\bar{4}2d$	Lobban et al., 1998	ND
XIII	$P2_1/a$	Salzmann et al., 2006	ND
XIV	$P2_12_12_1$	Salzmann et al., 2006	ND
XV	$P\bar{1}, Pmmn$ ³	Salzmann et al., 2009	ND
XVI	$Fd\bar{3}m$	Falenty et al., 2014	ND
XVII	$P6_122$	del Rosso et al., 2016	ND
XVIII	$Fm\bar{3}m$	Millot et al., 2019	XRD
XIX	$P\bar{4}, Pcc2, Pbcn$	Gasser et al., 2018 ⁴ , (Gasser et al., 2021a; Salzmann et al., 2021; Yamane et al., 2021)	DM, ND
(XX) ⁵	$(Pn\bar{3}m \text{ or } Im\bar{3}m)$ ⁶	(Prakapenka et al., 2021)	XRD
(XXI) ⁷	$I\bar{4}2d$	(Kobayashi et al., 2025; Lee et al., 2025)	XRD, ND
(XXII) ⁷	$Fdd2$	(Kobayashi et al., 2025)	XRD, ND
(XXIII) ⁷	$P2_12_12_1$	(Kobayashi et al., 2025)	XRD, ND
(plastic ice) ⁵	$Pn\bar{3}m$	(Rescigno et al., 2025)	XRD, QENS

¹ 初出の論文には結晶学的な情報が掲載されていないことも多い。氷Ihについては結晶構造解析が行われた初期の論文をまとめている。また、Komatsu, 2022では結晶構造解析が行われた主な論文をまとめているので、あわせて参照いただきたい。

² 合成方法から推察すると、König, 1943で報告されていたのは積層不整のある氷I_{sd}であると思われる。

³ 氷VIの秩序相については、Kamb, 1973によって空間群 $Pmmn$ の部分秩序構造が提案されており、Komatsu et al., 2016でも採用しているが断定されていない。

⁴ 氷VIの2番目となる秩序相の存在がGasser et al., 2018により初めて示唆されたが、本当に水素秩序相かどうかについてはしばらく論争があった。詳しくはKomatsu, 2022を参照されたい。また氷XIXの空間群も氷XV同様断定されていない。

⁵ 氷XXおよびプラスチック氷を他の多型と異なる結晶相とみなすかどうかについては議論がある。詳しくは本文を参照。

⁶ 氷XXの空間群は実験的には未確認である。酸素の副格子のみを考慮すると $Im\bar{3}m$ になるが、水素が水素結合上に局在化していれば $Pn\bar{3}m$ となる。

⁷ これらの新相については現在原稿が査読中であるため詳細な報告は別の機会としたい。

それぞれ最初の報告となった論文をまとめた。

多形の命名方法は、IUPACによる分子の命名方法や、IMAによる鉱物の命名方法のように体系化されておらず、同じ構造が文献によって異なる名前と呼ばれていたり、逆に異なる構造が同じ名前と呼ばれていたりなど、大なり小なり混乱をきたしていることが多い。氷の場合、1990年代に氷XIIをめぐる混乱があった。まず、1994年にSirotaとZhapparovがD₂O氷について様々な温度圧力における体積を測定した結果を報告し (Sirota and Zhapparov, 1994)、その中で110 K, 1-2 GPaで新たな相を発見したと報告し、これを“氷XII”と名付けた。しかし、彼らの実験は再現性がなかった。次に、Svishchev とKusalikが1996年に分子動力学シミュレーションで高圧高電場下において生じる石英に類似した新しい構造を見出し、これを“氷XII”と名付けたが (Svishchev and Kusalik, 1996)、この構造の氷は現在まで実験的には見つかっていない。そして、Lobbanらは1998

年に氷Vの安定領域内で生成した準安定相について、中性子回折実験から詳細な結晶構造を決定し (Lobban et al., 1998)、この構造が現在正式に氷XIIと認められているものである。Lobbanらはそれまでにいくつかの“氷XII”が文献中に見られていることを指摘しながら、氷多形に対するローマ数字は、「結晶学的に、あるいは少なくとも分光学的な実験により立証された結晶相」に対してのみ付与されるのが理にかなっていると主張した。この氷多形のローマ数字に対する基準はPetrenkoとWitworthの教科書「Physics of Ice」(Petrenko and Whitworth, 1999)にも採用され、氷研究者の間では一応の共通認識となっている。

しかしながら、近年の研究ではローマ数字を付与すべき結晶相かどうか判断に迷うケースがしばしば生じている。それらの混乱の本質的な原因は、研究者ごとに「結晶とは何か」、「相とは何か」、そして「結晶学的・分光学的な実験とは何か」という定義がぶれてしまっていることにあると

思われる。氷多形の命名問題については、現在、氷研究者の国際的なコミュニティで議論が行われており、近い将来国際的な学術誌において提言として報告する準備を進めている。本稿では、その議論のたたき台となる情報を整理する目的で、まずは「結晶」と「相」という二つの重要な概念についておさらいし、そして近年の研究で問題となっているいくつかの事例を挙げながら、氷多形にローマ数字が付与される基準について筆者の考えをまとめておきたい。

2. 結晶とは何か

結晶は、多くの物理化学の教科書（例えばAtkins and de Paula, 2017）では、「原子、分子、あるいはイオンの集団が規則的に繰り返したもの」として定義されており、ほとんどの研究者が結晶に対して持つ認識もこの定義の通りであると思われる。しかし、Dan Shechtmanによる準結晶の発見（Shechtman et al., 1984）に端を発して1992年に国際結晶学連合（IUCr）によって結晶の定義が見直された（Brock, 2021）。準結晶においては厳密には3次元の周期性を持たないにもかかわらず、明瞭な回折斑点が生じ、しかもそれらの回折斑点が通常の結晶点群では許されない10回対称を示す。また、準結晶の発見以前にも回折斑点の指数が逆格子ベクトルの整数倍では示されない不整合構造の存在も古くから知られている。これらの構造も含めて結晶と呼べるように、IUCrは結晶を以下のように二通りの方法で定義した（Brock, 2021）。

■ 実空間による定義

「原子・イオン・分子が、平均として長距離秩序を持つ固体」

(A solid is a crystal if its atoms, ions and/or molecules form, on average, a long-range ordered arrangement.)

■ 逆空間による定義

「本質的に鋭い回折パターンを示す物質」

(A material is a crystal if it has essentially a sharp diffraction pattern.)

この定義の変更は、準結晶や不整合構造を結晶として認識するよう意図していたものであったが、結果的に氷中の水素結合の無秩序構造も包含することになった。結晶中の分子の配向の無秩序構造は、厳密に言えば3次元の周期性を有していないが、平均構造に対応する鋭い回折パターンを示す。平均構造からのずれは散漫散乱として観察されるが、このような一部散漫散乱を示すものも本質的に鋭い

回折パターンを示せば結晶として定義される。分子の配向無秩序や固溶体など特有のサイトの元素置換による無秩序構造は、もとより結晶として認識されていたものの、上記の定義の変更に伴ってより明示的に結晶の仲間入りを果たしたと言える。

このIUCrによる結晶の定義の変更は、今から30年以上前に示されているにも関わらず、未だに全ての物質科学系研究者に浸透しているとは言い難い状況にある。また、「鋭い」とはどの程度鋭いことをいうのかについてはあいまいさも残る。より実際の観測点として、試料由来のブロードさと装置由来のブロードさを分けることの技術的困難さもこの問題をより複雑にしている。極論を言えば、ピーク分解能が悪い装置では、別の装置では結晶と認識できるものがアモルファスと認識されてしまうかもしれない。また、回折といっても線源がX線・中性子・電子線などいろいろあるが、線源の種類やコヒーレンス、波長などの観察条件によって鋭い回折パターンを示す周期性の長さ・数には違いがあるであろう。このように結晶の定義が技術的な制約を受けることにやや違和感を持つ方もおられるだろうし、後述するように氷の多形の認識においてもすでに問題が生じている。とはいえ、我々は観測できるもので言葉を定義せざるを得ないので、観測に伴うあいまいさが生じるのは甘んじて受け入れないといけないのかもしれない。

ところで、科学的な結晶の定義とは話が逸れるが、結晶を示すcrystalの語源は、古フランス語のcristalやラテン語のcrystallusであり、さらにさかのぼると水晶を意味する古代ギリシャ語のκρύσταλλος (krystallos) に由来する。これはさらに「氷のような冷たさ、霜」を意味するκρύος (kruos) から転じたものである¹。古代の人々は水晶を石化した氷とみなしており、これが転じて水晶に限らず透明で美しい形状をした固体に対して一般的にクリスタルと呼ぶようになったようだ（宝石業界の一部では今でもクリスタルは水晶を意味するらしい）。この意味から、現在では透明度が高く美しくカットされたガラス製品はクリスタルガラスと呼ばれ、物質科学系の研究者でなければクリスタルと言えばクリスタルガラスをイメージする人も多い。科学的な意味のcrystalは一般に使われる意味でのクリスタルとは全く乖離してしまっている。語源をたどるとクリスタルガラスの方が実は本来の意味に近い気もするのだが、多くの結晶学者はともすると科学的（結晶学的）な定義に固執してしまうくらいがあるので自戒を込めて注意を促したい。

¹ 複数の語源辞典に同様の記述がある。例えば<https://www.etymonline.net/jp/word/crystal>を参照。

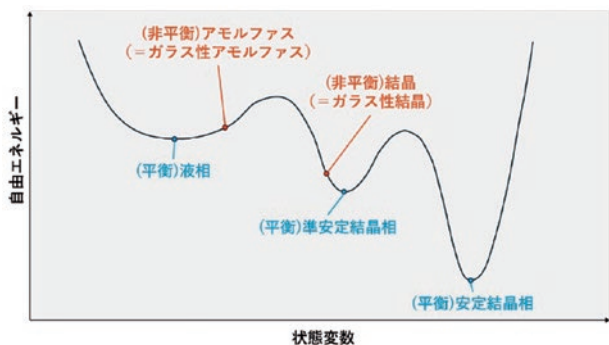


図1：エネルギーランドスケープによる平衡・非平衡の違いの模式的説明。

3. 相とは何か

相という概念は熱力学の根幹をなす重要な概念であるにも関わらず、分野や扱う対象によって、また理想的なモデルを扱うのか実際の物質を扱うかによって、微妙に意味合いが変わってくるやっかいな概念でもある。IUPACによれば、物質の相とは全体にわたって化学組成と物理的状态が一様なもの (an entity of a material system which is uniform in chemical composition and physical state) とされ (IUPAC gold book, 2025)、一般的な物理化学の教科書も概ねこの定義になっている。ところが熱力学の教科書になると、系がマクロに見て均一な平衡状態にあるとき、その系は単一の相にある、という表現になり、「系」や「平衡状態」といった概念の理解が前提条件として必要となる。

平衡状態という概念に関連して、混乱を生みやすい概念に「安定相」と「準安定相」がある。これらの違いはしばしば図1に示すようなエネルギーランドスケープで説明される。すなわち「安定相」とはある温度圧力において(ギブス)自由エネルギーが最小となる状態で、「準安定相」とは最小ではないものの極小となる状態とされる。いずれも自由エネルギーの状態変数に対する傾きが0でかつ下に凸の形状となっており、一定の擾乱に対して元の状態に戻ってくるといって安定である。一方、非平衡状態はこの傾きが非ゼロの状態に対応し、熱流や原子拡散などなんらかの流れを伴い、物理的、化学的な性質が不可逆的に変化する。ちなみに熱力学では、非平衡状態に対して「ガラス」という言葉を割り当てているが(関集三, 1972)、業界によっては「液体を急冷凍結させたもの」と製法に着目して「ガラス」を定義したり、非結晶状態であるアモルファスの意で使われたりすることも多く注意が必要である。

エネルギーランドスケープによる説明は直観的でわかりやすいものの、有名な田崎の教科書「熱力学 現代的な視点

から」では、このエネルギーランドスケープの考え方について「「自由エネルギー」の定義は何か、横軸は何を表しているかなどをまじめに考えた議論は、少なくとも著者の知る限り、存在しない」と批判しており、過飽和溶液や過冷却の液体など準安定状態と呼ばれているものは真の平衡状態ではない、としている(田崎晴明, 2000)。同様に、準安定状態は本質的には非平衡であるという意見はある程度浸透しているようで、さらに一步進んで準安定状態は相ではないのではないかという指摘も多い。

一方で、Callenの「熱力学および統計物理学入門」によれば、「実際には、真の完全な平衡状態にある系は減多に存在しない」とした上で、「ある系において、自発的に起こり得るあらゆる過程がすべて終了し、状態が比較的少数の変数で記述できるなら、系は準安定平衡状態にあるとみなせる。熱力学の応用においては、このような一種の制限付きの平衡状態を考えれば十分である。(中略)系の性質が熱力学の理論と矛盾しないならば、その系は実質上平衡状態にある。」と、実際的な観点から準安定状態を(制限付きと断ってはいるものの)平衡状態と積極的に認めている(Callen, 1998)。そもそも温度や圧力といった状態変数は、厳密には平衡状態のもとでないと定義できないにも関わらず、実際には急冷や急圧縮など明瞭に非平衡状態と言えるものにまで拡張して用いられていることも多い。氷多形の問題で後述するように、どこまで平衡状態の定義を緩めてよいのかというジレンマは生じるものの、真の完全な平衡状態しか相と認められないのであれば、現実には相と呼べるものはほとんどないことになってしまう。

また、結晶の定義でも同様の問題があったが、相を定義するにあたっては、どのくらいの大きさの空間領域にわたって均質な状態であれば、それを単一の相と呼ぶことができるのか、言い換えれば、どの程度の大きさからマクロと言えるのかが極めて重要である。仮にある系に一つの水分子しかなければ、それは気相とも液相とも固相とも言えず、当然ながら相転移も存在しない。この点に関して、若林の「構造物性物理とX線回折」では、「筆者の語感では、いくら基準を緩くしても100 Å以上の広がりが必要であろうと感じる。これは普通の実験室のX線回折計や中性子散乱実験で装置分解能と同程度に細かいピークが出る、という基準である。」という結晶の定義に近い方法で、相とみなせる空間的広がりについて言及されている(若林祐助, 2017)。分子動力学シミュレーションによれば、クラスターサイズ(単位胞の繰り返し数)が50を超えるあたりから相転移に伴う比熱の異常が徐々に明瞭になることが示されており(Okamoto et al., 2015)、「いくら基準を緩くしても100 Å以上」

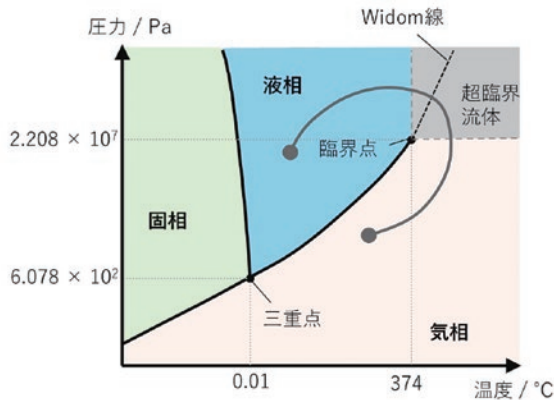


図2：水の状態図。

という文言は熱力学関数の不連続が生じ始めるスケール、すなわち相転移が観察されるスケールという点からもサポートされるように思われる。しかしながら、熱力学関数の不連続はクラスターサイズに対して連続的に明瞭になっていくのであり、ある特定のクラスターサイズに閾値のようなものがあるわけではない。やはり結晶の定義のように回折ピークの幅など、実験によって観察できるもので一応の便宜的な基準を設定せざるを得ないのだろうが、例えば高密度アモルファス氷のように対象が結晶でないものについては、この一応の基準すら適用外となる。

相転移を考える際に、事態をさらにややこしくしているのが臨界点の存在である。図2に示す水の状態図では、気相と液相の間は、臨界点を迂回すれば相転移することなく連続的に移り変わることができる。この事実から、Kivelsonらの「Statistical Mechanics of Phases and Phase Transitions」では、”In this sense, the two are really part of the same fluid phase!”という記載がある (Kivelson et al., 2024)。臨界点以上では気相と液相が区別できず一つの流体相として扱うべきであるという主張はどの教科書にも載っているが、近年、この主張に意を唱える論文がWoodcockによって発表された (Woodcock, 2013)。比較的詳しい日本語の解説が最近白井によって展開されているので (白井光雲, 2025)、ここでは結論のみを述べるが、臨界温度 T_c や臨界圧力 P_c は存在するものの、臨界体積 V_c は存在しない、というものである。すなわち T_c や P_c においても液相と気相の体積の間には有意な差があり、臨界点以上においてもその差は消えずに残るらしい。従来から、気相と液相の相境界線の臨界点以上への外挿線はWidom線として知られており、密度や比熱などの熱力学関数が急激に変化することは広く知られている。しかしWidom線で体積に不連続があるという主張は、これまでの教科書の内容を覆すようなインパクト

があり、にわかには信じがたい。あくまで筆者の素人の雑感であるが、考えるスケールの問題がここでも生じているように思われる。WoodcockはWidom線上においてもミクロに見れば液相と気相は不連続に混在しているという考えのようだが、どこまでミクロなスケールまで熱力学を適用してよいかで議論が分かれるところだろう。

臨界点が存在する場合、相をどうとらえるかについては、LandauとLifshitzの「統計物理学」に以下のような記述がある (ランダウ-リフシツ, 1980)。やや長いが、重要な観点なのでここに引用する。

“物質のすべての二つの状態の間に臨界点が存在するならば、2相に分離するようなことが決して起こらないような連続的転移をおこなわせることができる。——そのためには、臨界点を迂回し、かつ平衡曲線とはいかなる点でも交わらないような曲線に沿って、状態を変えてゆけばよい。この意味では、臨界点が存在する場合には、相異なる相という概念そのものが条件つきとなり、したがってどんなばあいにも、どのような状態があるひとつの相で、どのような状態が他の相かを指摘することは不可能となる。厳密に言えば、二つの相についてうんぬんすることができるのは、両者が互いに接触しながら同時に存在するばあい、すなわち、平衡曲線上にあるばあいに限られているのである。”

気相と液相という二つの相として認識できるのは、平衡曲線上にある場合に限られる、ということは、気相や液相という状態そのものが相転移の存在によってはじめて認識されることを意味する。したがって、相転移をどう定義するかが極めて重要である。清水の「熱力学の基礎」では、相転移を以下のようにかなり慎重に定義している。

“単一の相にある平衡状態から出発して、エントロピーの自然な変数 U, X_1, X_2, \dots で張られる熱力学的状態空間の中のひとつの道筋に沿って状態を変化させてゆき、最後まで単一の相であったとする。このとき、最初と最後の状態が同じ相でなかったら (すなわち、完全な熱力学関数のいづれかが解析的でない領域が途中にあったら)、相転移したという。”

すなわち相転移を検出するには熱力学関数の不連続を観察すればよいことになるが、残念ながらこれも実験測定上の限界から一筋縄ではいかない。どんなに精密な実験でも必ず測定誤差が存在するため、測定された熱力学関数が連続か不連続かを判断することは厳密な意味では不可能なのである。しかしながら、唯一、熱力学関数の不連続を対称性の不連続によって証明することは可能である。ランダウ理論によれば、異なる対称性を持つ二つの相の熱力学関数は解析的につながることができない。このことは、以下の

ようにLandauとLifshitzの教科書に、より簡単な表現で書かれている。

“液体と固体（結晶）、あるいは同一物質の異なった結晶形のような相は、相互の間に質的な相違がある。というのは、それらは内部の対称性の点で区別されるからである。対称の特性（要素）については、あきらかに、すべてそれが在るか、あるいは無いか、ということはいえるだけである。対称の特性は、一度に、飛躍的に現れたり消えたりすることがあるだけであって、徐々に現れたり消えたりするものではない。物体はそれぞれの状態において何らかの対称性を具えているであろうから、ある物体が2相のうちどちらに属するかはいつでも指摘することができる。したがって、このような相にとっては臨界点は存在しえない。そして平衡曲線は無限遠に去るか、それとも別の相間の平衡曲線と交わってそこで終わるかするよりほかはない。”

したがって、結晶学的にある相の対称性が変化することをとらえることができれば、熱力学関数の不連続をとらえたことになり、すなわち相転移をとらえたことになる。結晶の対称性の変化は回折ピークの出現、消滅、分離等によってとらえることが可能であるが、回折実験に伴う誤差の範囲を超えて観察することができれば、という条件付きとなる。やはり実験や観察によって言葉を定義しようとすれば、それはどこまで行っても測定誤差との闘いになる。

本章の最後に、清水の「熱力学の基礎」から言葉の定義に関して含蓄ある一節を紹介したい。

“物理学では、用語は完全に統一されているわけではない。統一する必要もないし、統一してしまうとかえって不便な点も少なくないからである。言葉の定義は、そのとき読んで文献に合わせて臨機応変に使い分けるものであり、普遍的な定義などないのである。”

清水の「熱力学の基礎」では、ミクロとマクロの違いと物理の基礎的な理論には扱える適当なスケールの範囲があること、平衡状態の熱力学ではマクロな系のみが適用範囲であること、ミクロとマクロの境界領域は非平衡状態の熱力学や統計物理学の範疇であることなど、注意深い導入が展開されている。普遍的な言葉の定義などない、という主張とは裏腹に（だからこそ）一つ一つの言葉が丁寧に定義されており、物理における言葉に対する強いこだわりを感じる。たしかに、「相」という言葉一つとっても、教科書レベルですらこれだけ定義に幅があるものを、あらゆる分野で共通に使えるように統一するのは無理があるだろう。しかし、少なくとも氷の多形の問題を論じる場合には、研究者の間である程度結晶や相に対する概念を共通にする必要があることは論を待たないと思う。

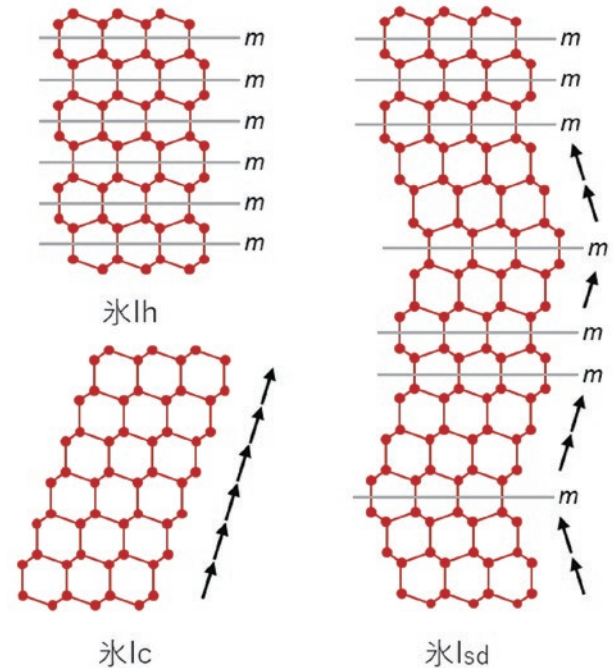


図3：氷Ih, Ic, Isdの構造の模式図。赤丸は酸素を表し、水素結合を赤線で表している。氷Ihは酸素が作る層が鏡映(m)操作で積層するのにに対し、氷Icは並進操作(矢印)で積層する。氷Isdは鏡映操作と並進操作が混じりあっている。

4. 相転移の判別が困難な例

新たな氷の多形を同定するには結晶学的・熱力学的な観察、特に対称性の変化や熱力学関数の測定による相転移の検出を目指すことになるが、実験的に相転移を検出することが困難な例が多数存在する。本節ではその具体例を挙げながら、最近の氷多形研究の現状を整理してみたい。

4.1 氷Iとその秩序相

4.1.1 氷Ih, Ic, Isd

氷多形におけるローマ数字問題を考えるうえで、まず頭を悩ませるのが氷Iである。氷Iには、六方晶系のIh、立方晶系のIc、積層不整を含むIsdが知られており(図3)、さらに氷Isdの中でもIhとIcに対応する積層成分の量を示す目的で、Ihの成分の比が小さい順から $Ic \rightarrow I_{c(m)}^{sd} \rightarrow I_{ch}^{sd} \rightarrow I_{ch}^{sd} \rightarrow Ih$ とする表記も提案されている (Johari and Andersson, 2015)。まず各種添え字で示されているものが、それぞれ結晶なのか、そして相なのか、という観点から見直してみたい。あらかじめ注意を喚起すると、氷Iについて、それぞれの添え字の意味はあくまで構造の特徴を示したものであって、相としての同一性を示しているものではない。

まず、氷Ihについて考えよう。氷Ih中の水素の占有率は0.5で空間的に無秩序状態にあるため、厳密には3次元の周期性を持たないにも関わらず、平均構造として単位胞を定義することができ、明瞭な回折ピークも示す。そして大気圧で0°C以下では、どの氷の構造よりも小さな自由エネルギーを持つ。この意味で、氷Ihについては疑いなく結晶であり、安定平衡状態にある相でもある。

次に氷Icである。氷Icは1943年のKönigによる発見が最初と言われているが、König以前にも急速に冷却した水中には、氷Ihとは異なる回折ピークを示すことは知られていたようである (e.g., Burton and Oliver, 1935)。その後、しばらく氷Icは実際に存在する準安定相として信じられていたようだが (Finney, 2015)、様々な方法で合成された氷Icと言われているものが、すべからず積層不整していることが明らかになると、積層不整していない完全な氷Icの存在自体が次第に疑われはじめた (Malkin et al., 2015)。そんな中、我々を含む2つの研究グループが、水素ハイドレートからの脱水素という方法で、積層不整を含まない²氷Icの合成に成功した (del Rosso et al., 2020; Komatsu et al., 2020)。

注目すべきは、2つの研究グループで氷Icの分解温度が大きく異なっていることである。del RossoらはC₀という水素ハイドレートを低温下で回収し、真空下で昇温することによって氷Icを得ているが、180 K程度から相転移が始まり徐々に氷Ihの成分が増え始めている。一方、我々はC₂という氷Icと同型の水素結合ネットワークを持つ水素ハイドレートを出発物質とし、100 Kで脱圧することで、アモルファス様の構造を経て氷Icを得た。このようにして合成された氷Icは240 K程度までは氷Ihになることなく存在していた。おそらくdel Rossoらの氷Icと我々の氷Icとでは、積層の滑りの起点となる転位濃度に差があったのではないかと予想している。問題は、水素ハイドレートからの脱水素によって得られた氷Icが準安定平衡相なのか、非平衡で過渡的な状態なのか、ということである。氷Icは、少なくとも180 K程度までは温度変化に対して可逆的な熱膨張・収縮をすることが分かっているため、一定の擾乱に対して安定とみなすことができるだろう。その意味で、氷Icは180 K程度までは準安定平衡相で、かつ結晶である。したがって、本来であれば異なるローマ数字が割り当てられるべきなのかもしれないが、すでに氷Icという名称は長らく使われて定着してしまっている。また氷Icは、氷Ihと積層の違いに

よってのみ区別できるという点からも、氷多形命名基準の一つの例外として氷Iの一種として扱うべきかもしれない。仮に、今後より長周期の多型 (polytype) が出現した場合でも、例えば氷I_{15R} (15Rは多型の積層タイプを示すラムズデル記号の一例) などのように氷Iというローマ数字は残すべきではないかと筆者は考えている。

一方で、氷I_{sd}については、昇温過程においては氷Ihの成分が増える方向にのみ、不可逆的に転移が進むことがわかっており (Hansen et al., 2008)、非平衡状態であることが伺える。また、氷IhやIcと異なり平均構造としても3次元の周期性を持たない。また、積層欠陥の濃度が高いものについては、回折パターンも積層方向に垂直な方向には著しくブロードになる。しかしながら、積層面内の周期性に起因する回折ピークはシャープなまま残るため、強いて言うなら低次元の結晶と言えるかもしれない。まとめると、I_{ch}^{sd}, I_{ch}^{sd}, I_{ch}^{sd} のような表記は、結晶の一種ではあるかもしれないが、それぞれ明瞭な相転移なしに連続的に推移することができ、かつ非平衡で過渡的な状態を示しているという意味で、それぞれが異なる相とは言えず、単に積層成分の量比を示したもので、ととらえるべきである。さらに、氷Ih, Ic, I_{sd}を含めた総称として氷Iと呼ばれることがあるが、氷I自体は個別の相ではないことにも注意が必要である。

4.1.2 氷XIh, XIc, (XI_{sd})

氷Ihの水分子の配向秩序化の兆候がはじめて実験的に報告されたのは、1972年のKawadaによる誘電率測定の結果と思われる (Kawada, 1972)。KawadaはKOH (0.101 N) をドープした氷試料の誘電率を測定し、70 K付近で誘電率の急激な低下をとらえ、この原因が水分子の配向秩序化によるものであろうと考察した。その後、1982年にTajimaらによって測定されたKOH (0.1 N) をドープした氷試料の比熱は、72 Kでシャープな立ち上がりを示しており、この比熱異常は水分子の配向の秩序状態から無秩序状態への一次相転移によるものであることが明らかになった (Tajima et al., 1982)。さらにその後、Leadbetterらによって粉末中性子回折実験が行われ、Cmc2₁の空間群を持つ秩序構造モデル (このモデルはKambやMinagawa (Kamb, 1973; Minagawa, 1983) によって予想されていた) で構造解析された (Leadbetter et al., 1985)。氷Ihの秩序相は、その後氷XI (あるいは氷Icの秩序相である氷XIcと区別する場合には水

² ここで積層不整 (stacking disorder) と積層欠陥 (stacking fault) という二つの用語の違いを明確にしておきたい。積層がずれている箇所の一つ一つを積層欠陥といい、回折実験によって実験的に観察できるほど積層欠陥が多数含まれた状態を積層不整とここでは呼んでいる。我々の合成した氷Icにおいても、回折実験ではわからない程度の微量の積層欠陥は含まれていると考えられる。

XIh)と呼ばれるようになるが、ここで氷XIがローマ数字を付与されるに値する相かどうかを改めて考察してみたい。

実験的な観察結果として、氷XIと氷Ihの間には、誘電率や比熱の飛びに代表される明瞭な相転移が見られており、さらに、中性子回折から、氷Ihと氷XIでは空間群が異なっていることも分かっている。したがって、氷XIを氷Ihとは異なる相として別のローマ数字をつけることは問題がなさそうに見えるが、以下に述べるように実はいくつか懸念も残っている。

まず、これまでに得られた氷XIと呼ばれているものは、全て部分秩序状態であり、完全な秩序相ではない。相転移温度の72 K (D_2O では76 K)以下でアニーリングすると、徐々に秩序化が進行していく(例えばFukazawa et al., 2002)。その意味で、これまでに得られた氷XIは観察できるレベルで非平衡状態にあると言える。もしローマ数字を(観察可能な流れが見られないという意味で)実質的に平衡相と言えるものに限定するのならば氷XIにローマ数字を付与するかどうかは議論の余地がある。一方で、結晶学的な対称性が氷Ihとは異なるという事実は、それだけで氷XIが相となりうるという要件を満たしていると考えられることも可能だろう。また、長いアニーリング時間を経れば実質的な平衡状態へと向かうということが期待され、かつ期待される平衡状態と現在の状態の対称性が変わらない場合は、現時点で非平衡状態であっても異なるローマ数字を付与することが適当であるように思われる。

結晶学的な対称性が熱力学的な平衡・非平衡の違いよりも、明瞭な分別基準になりうるとするならば、その空間群は非常に重要な意味を持つ。氷Ihの秩序構造としては、氷XIと同じ単位胞に8つの水分子を含むセルでは16通り考えられる。最近Yamazakiらは、透過型電子顕微鏡内で様々な気圧で氷を生成し、その電子線回折像を得たところ、 $Cmc2_1$ の空間群では消滅則となる回折ピークの存在を報告している(Yamazaki et al., 2024)。さらに水素の秩序構造によるとみられる回折ピークは120-150 Kで観察されており、従来から報告されている誘電率や比熱の異常、中性子回折ピークの消滅が見られる72 Kよりもかなり高温である。この現象に関連して、Arakawaraは、一度氷XIになった氷は、相転移温度を超えてもミクロな秩序構造が残っており、それが少なくとも150 K程度までは残ることを報告している(Arakawa et al., 2011)。さらにSugimotoらは、和周波発生分光法を用いて、白金基盤上にヘテロエピタキシャルに成長した氷薄膜について、175 K程度までは強誘電的な秩序構造が見られることを明らかにしている(Sugimoto et al., 2016)。これらの結果から、バルクの氷の秩序構造と局所

的な秩序構造には乱れ始める温度に違いがあることが示唆される。

電子線回折による氷の観察は、氷Ic(おそらくIsd)に対しても行われており、無秩序構造では見られない回折ピークの存在も複数報告されている(Kobayashi and Yasuda, 2012; Kouchi et al., 2021; Yamazaki et al., 2024)。また氷Ic(おそらくIsd)の秩序化については、赤外吸収分光からも示唆されている(Geiger et al., 2014)。しかし、このような電子線回折や赤外吸収によって観察された秩序化したドメインは、相として認識できるほどの空間的広がりを持っていない可能性がある。もしこれらの秩序構造が局所的であるならば、それらを別の相としてローマ数字を付与することは適当ではないと思われる。

4.2 氷IVとその秩序相

氷IVは、1900年のTammanの氷II, IIIの報告時からその存在が示唆されていた多形であり(Tammann, 1900)、1912年のBridgmanによる氷V, VIの報告時には、氷IVが発見されたときのためにIVは空番になっていた(Bridgman, 1912)。しかし、氷IVは通常の温度圧力パスでは滅多に出現しない準安定相であったために、その存在が確実なものとして報告されたのは氷IVが空番となってから23年後のことであった(Bridgman, 1935)。現代的な視点で言えば、氷IVの命名は実験の実証が得られた時点でなされるべきであったが、過去にさかのぼって訂正することができない、という点はローマ数字という逐次的な命名法の欠点でもあろう。

氷IVは、氷XVIIIやXXといった超高压下で存在する氷や、氷XVI, XVIIのようにガスハイドレートからの脱ガスによって生成された氷を除けば、氷多形の中で唯一、対応する秩序相が発見されていない。氷IVの水素秩序相を探索する試みは、Salzmannらのグループによって、ラマン分光法(Salzmann et al., 2003)、示差走査熱量測定(DSC)(Salzmann et al., 2011; Shephard et al., 2017)、および粉末X線回折法(Rosu-Finsen and Salzmann, 2022)といった測定手法を用いて行われてきた。彼らは高密度アモルファス氷(HDA)を加熱して氷IVを生成し、それを液体窒素温度まで急冷したのち、常圧に回収し各種測定を実施した。この過程で得られた回収試料のDSC測定の結果によれば、HClをドープした氷IV試料では、常圧下における昇温過程で約120 K付近に弱い不可逆的吸熱ピークが観測されたのに対し、非ドープ試料やLiOHドープ試料ではそのようなピークは検出されなかった。また、この吸熱ピークは、高い圧力で試料をアニールした場合により顕著に現れることが確認された。Rosu-FinsenとSalzmannは、その原因として「水素秩序化」「配

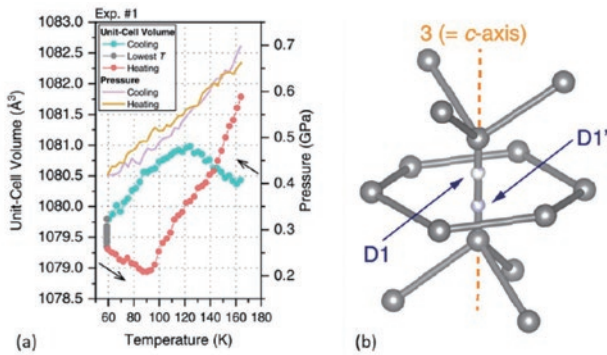


図4：(a) 氷IVの単位胞体積と試料室内圧力の温度変化。(b) 氷IVの結晶構造の一部。単純化のためD1とD1'以外の水素は描いていない。Kobayashi et al., 2023より一部改訂。

向ガラス転移」「格子歪みの解放」という三つの可能性を挙げて議論している (Rosu-Finsen and Salzmann, 2022) が、その原因の特定には至っていない。

最近、Kobayashiら我々の実験グループでは、DCIをドープしたD₂O試料から氷IVを生成し、その場粉末中性子回折実験によって低温高圧下でごく弱い水素秩序化の兆候をとらえた (Kobayashi et al., 2023)。あまりよく知られていない事実であるが、実は飛行時間法を用いた粉末中性子回折実験では、一般的な角度分散型X線回折よりも比較的容易に高精度・高確度なセルパラメーターが得られる (小松一生, 2009)。この特徴を活かして、我々は0.2-0.6 GPaで温度を変えながらその場中性子回折実験を行い、約120 Kにおいて水素秩序化によるものと思われるわずかなセルパラメーターの変化をとらえることに成功している (図4 (a))。さらに、58 K, 0.42 GPaで得られた中性子回折パターンを氷IVの空間群R $\bar{3}c$ の部分群であるR3cモデルを用いてリートベルト解析すると、D1サイト (図4 (b))の占有率が0.356 (5)となり、わずかに0.5からずれていることが分かった。しかし、R $\bar{3}c$ とR3cでは消滅則に違いはなく、占有率のわずかなずれのみでは対称性の違いは明瞭とは言えない。さらに、セルパラメーターの温度変化は不連続と言えるほどには明瞭ではなく、加えて昇温過程と冷却過程で通常とは逆のヒステリシスも観察されており (図4 (a)) その原因も不明なままである。したがって、氷IVのわずかに水素秩序化したと思われる状態は、その同一性を主張できるほどの観察結果が得られているとは言い難く、我々は现阶段では、この状態について新たなローマ数字を付与することは躊躇している。

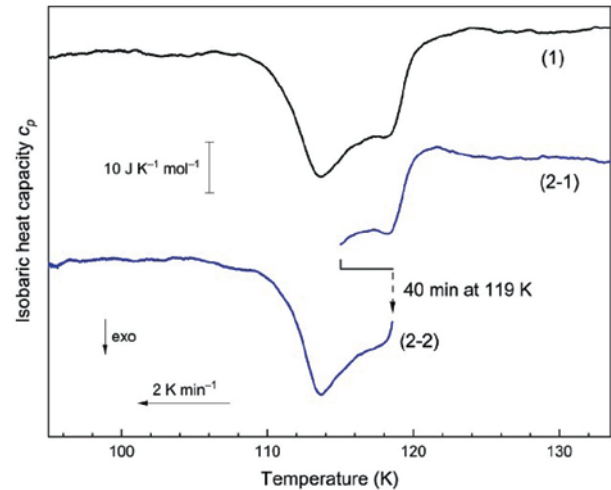


図5：0.01 M HClをドープした氷V/XIIIのDSC曲線 (冷却速度2 K/min)。(1) 134 Kから93 Kまで連続的に冷却した場合。(2-1) 134 Kから115 Kまで冷却した後、119 Kで40分間アニーリングした場合、続いて (2-2) 119 Kから93 Kまで冷却した場合。Yamashita and Loerting, 2024よりCC-BY 4.0ライセンスのもとで転載。

4.3 氷V-XIIIとその中間状態

氷Vは、およそ0.35-0.6 GPaに安定領域を持つ無秩序相で、氷XIIIはその対応する秩序相である。Lobbanらは様々な温度圧力下で氷Vの中性子回折実験を行ったが、いずれの温度圧力条件下においても氷Vは多かれ少なかれ秩序化しており、完全な無秩序相ではないことが明らかとなっている (Lobban et al., 2000)。酸素の副格子のみを考えると、氷Vは氷多形の中で最も対称性が低く、水素結合上にある2つの水素サイトが結晶学的に非等価であるため、周囲のポテンシャルによってどちらかのサイトがより有利になりやすいのだろう。Salzmannらは、HCl (またはDCI) をドープした試料に対し中性子回折実験を行い、概ね完全に秩序化した氷Vの秩序相を見出し、これを氷XIIIと宣言した。したがって、氷V-XIII転移は、部分秩序相—秩序相間の相転移ということになりそうだ。

最近、YamashitaとLoertingは、回収試料のDSC測定により氷VとXIIIの間に中間状態が存在しうることを指摘した (Yamashita and Loerting, 2024)。氷Vから氷XIIIへの相転移において、DSCカーブには2つの発熱ピークが確認され (図5)、秩序化の過程で何等かの中間状態を経ることが示唆された。さらに相転移の中間で40分間のアニーリングを得た後でも、アニーリングしなかったものと変わらない発熱ピークが観察されたことから、この中間状態は熱力学的な平衡状態にあると彼らは主張している。氷Vの対称性の低さを考えると、水素結合ネットワーク全体が同時に秩序

化するのではなく、いくつかの秩序化しやすい部分ネットワークが先行して秩序化する可能性は十分に考えられよう。そして、そのような部分秩序構造が実質的に平衡状態にあるという主張も実験結果からサポートされているように見える。しかし、もしこの中間状態の対称性が氷Vや氷XIIIのいずれかと同じであれば、氷Vと中間状態あるいは氷XIIIと中間状態は平衡状態を保ちながら連続的に変化することが可能となり、その場合は必ずしも中間状態を氷VあるいはXIIIと異なる相とはみなすことができない。中間状態の中性子回折実験の結果が待たれる。

4.4 氷VI-XV-XIX

氷XVおよび氷XIXは、水素無秩序相氷VIの秩序相である。一つの無秩序相に対し複数の秩序相が見つかった初めての例となった。これら3つの相の研究史については既報の解説記事 (Komatsu, 2022; 山根峻, 2021; 小松一生, 2020; 小松一生ら, 2017) に詳しいので、ここでは命名問題に関することのみ簡単に補足したい。

氷VIに対応する完全な秩序相はこれまで発見されておらず、氷XV, XIXはいずれも部分秩序状態である。部分秩序状態にある他の氷多形と同様に、この部分秩序状態が完全な秩序状態に移行する過渡的な非平衡状態なのか、あるいは実質的な平衡状態として部分秩序状態となっているのかは不明のままである。筆者らは2016年に、氷XVにおいては、複数の秩序ドメインがほぼ同等のエネルギーを持つことを示し、100 K程度の温度ではこれら複数のドメインが混合しているほうが、単一のドメインのみが存在するよりも有利であることを示した (Komatsu et al., 2016)。当初は私も、氷多形のローマ数字に対して現在ほど深く考えていたわけではなく、氷XV以外の秩序状態が将来見つかった場合には β -XVや氷XV ($Pmnn$) のように、新しいローマ数字は付けず、ギリシャ文字で区別したり、氷XVに空間群などの補佐的な情報を付けたほうがよいのではないかと考えていた (小松一生ら, 2017)。しかし、このような呼び名では、真に存在が確認された結晶相であるかどうか疑わしいという指摘があり、認識を改めることになった。実際、Gasserらが初めて、氷XIXの兆候を見つけた際には、 β -XVと呼ばれていたが (Gasser et al., 2018)、この呼び名は発見された新相と思われるものが真に新しい結晶相かは未確定であることを暗に示していた。その後、中性子回折によって氷XVとは異なる対称性を持つことが明らかになった時点で、晴れて氷XIXという新しいローマ数字が付与されることになった (Gasser et al., 2021a; Yamane et al., 2021)。とはいうものの、氷XVおよび氷XIXの空間群は未だに明瞭

には分かっておらず、重要な未解決問題の一つである。

Gasserらは、低温下で常圧に回収した氷XIXが昇温とともに氷XVに相転移する過程で、過渡的な無秩序状態である氷VI^{*}が現れることを示した (Gasser et al., 2021b)。異なる秩序状態間を遷移するときに、一時的に無秩序状態が出現するのは、自然な現象に思える。氷VI^{*}は常圧下では不可逆的に氷XVに移行することが分かっているが、逆に氷XVが高圧下で氷VI^{*}を経て氷XIXに移行するかは明らかになってない。いずれのケースでも氷VI^{*}は非平衡不安定状態にあると思われる、対称性も氷VIと違いが見られないことから、氷VI^{*}に対し新たなローマ数字が付与されることはないだろう。

4.5 氷VII-VIII-X

氷VIIは室温で2-80 GPaもの広い圧力領域で安定な無秩序相である。氷VII中の酸素の副格子は体心立方格子をとり、一見すると単純な結晶構造である。氷VIIIは氷VIIに対応する秩序相であり、水素の副格子の秩序化に伴って立方晶系から正方晶系に対称性が落ちる。氷Xは、氷VIIや氷VIIIと同じ水素結合ネットワークを持つが、水素結合上の水素が酸素—酸素間の中心に来るいわゆる水素結合が対称化した状態にある。

水素結合の対称化の概念が最初に示されたのは、おそらくKambとDavisが1964年に発表した氷VIIの結晶構造に関する論文 (Kamb and Davis, 1964) と思われる。実験的には、GoncharovらやAokiらによる赤外分光法による研究が最初であり (Aoki et al., 1996; Goncharov et al., 1996)、氷VII中の水素結合が室温で対称化する圧力はH₂Oで60 GPa、D₂Oで70 GPa程度とされてきた。しかし近年報告された、X線回折、Raman散乱分光法、核磁気共鳴等の研究 (Grande et al., 2022; Méndez et al., 2021; Meier et al., 2018) では、水素結合の対称化圧力は20-75 GPaの範囲で大きくばらついていた。最近、筆者らは、氷の粉末中性子回折実験を100 GPaを超える圧力まで実施し、水素の分布が80 GPa程度で二極大から一極大へと変化する様子を直接とらえることに成功した (図6, Komatsu et al., 2024)。当然、この対称化圧力にも測定に伴う誤差があるが、少なくとも最近の研究で主張されていたような20 GPa程度での対称化は考えにくいことが明らかとなった。

この超高压中性子回折実験によって、一応の水素分布の圧力変化は明らかとなったが、この水素結合の対称化が相転移と呼べるかどうかは、また別の問題である。なぜなら、氷VIIとXは同じ空間群 $Pn\bar{3}m$ を持ち、さらに水素が熱的ホッピングや量子トンネリングによりダイナミックに無

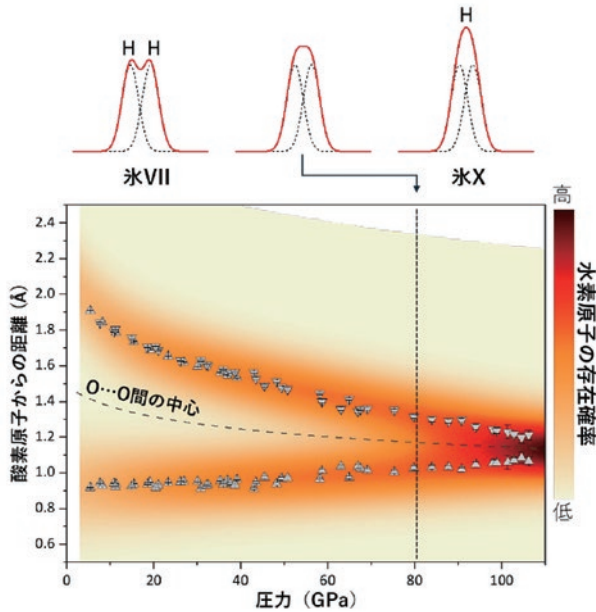


図6：中性子回折実験から明らかになった氷VII-Xにおける水素原子分布の圧力変化。Komatsu et al., 2024より改訂。

秩序状態になった氷VII'や水素の時間空間平均としての位置分布が水素結合と平行に広がった氷X'など、氷VIIと氷Xの間にいくつかの中間的な状態が考えられるからである(小松一生, 2023)。ちなみに筆者らが中性子回折で明らかにした二極大から一極大への変化は、氷VII'からX'への変化と考えられる。氷VII → VII' → X' → Xへの遷移において、これまでのところ体積や体積弾性率など熱力学的関数に明瞭な不連続は観察されていない。一方で、15 GPa程度の圧力で、X線回折パターンにおける110ピークが顕著にブロードニングあるいは分裂する兆候があることがSomayazuluらによって指摘されており(Somayazulu et al., 2008)、さらにGrandeらはこの分裂が正方晶系への対称性の低下によるものであるとして、氷VIIIと命名した。110のブロードニングは筆者らが観察した中性子回折パターンにおいても同様に見られたが、ピークの半値幅は試料室の形状やRunごとに大きくばらつくことを明らかにし、このブロードニングが異方的な応力による格子歪として説明できることを明らかにした(Komatsu et al., 2024)。現時点では、氷VIIが氷VIIと異なる結晶相であるという強い証拠はないが、氷VIIIが正方晶系であることを考えると、氷VIIをマイクロに見れば正方晶系のドメインから構成されている、と考えることも不自然ではない。つい最近、FukuiとIitakaはIba2の空間群を持つ強誘電氷が反強誘電的な配置を持つ氷VIII(空間群 $I4_1/amd$)に近いエンタルピーを持ちうることを第一原理計算から示している(Fukui and Iitaka, 2025)。エンタ

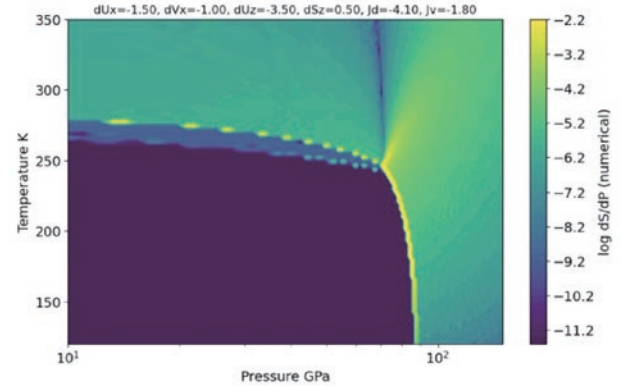


図7：モデル計算から得られた熱力学関数(dS/dP)の温度圧力プロット。実験から得られた相図に類似するようにパラメータが調整されている(詳細はAckland et al., 2025を参照)。左下の濃い青色の領域が氷VIIIに対応し、氷VIIとXの相境界はこの氷VIIIの安定領域内にある臨界点で終わっている。氷VII-X境界の延長が黄色の線または青色の線に沿う可能性がある。Ackland et al., 2025よりCC-BY 4.0ライセンスのもとで転載。

ルピーの小さい複数のドメインが氷VII中に共存することは可能であろう。しかし、このようなドメインが相として認識できるほどの空間的広がりを持つかどうかは未解決な問題である。

氷VIIから氷Xへの段階的の遷移が相転移と呼べるかどうか疑わしい一方、氷VIIIから氷Xへの転移は空間群が異なるため確実に相転移と言える。最近、Acklandらは、氷VIIIの安定領域内に準安定な氷VIIと氷Xとの相境界の端点、すなわち臨界点が存在することを熱力学的なモデル計算から示した(図7)。この臨界点は室温以下にあると想定されるため、室温での加圧に伴う体積や体積弾性率には不連続は存在しないことになる。実験的には、体積弾性率にわずかな極小値が存在するかもしれない(例えばMéndez et al., 2021)が、これもWidom線上での(急激ではあるが)連続的な変化ととらえると辻褄は合っているように思える。今後、氷VII-X臨界点仮説を検証する作業が進むことを期待したい。

4.6 氷XVIII, XX, プラスチック氷

氷VII, VIII, Xはいずれも酸素の副格子が体心格子をとる構造で、これは水素結合の四面体配置を保ちつつ高密度になりうる。しかし、体心格子自体は最密充填構造ではないので、さらに高い圧力では面心立方格子(fcc)や六法最密充填構造(hcp)となることがかなり古くから予想されていた(例えばKamb and Davis, 1964)。fccをとる氷(氷XVIII)が発見されたのは、2019年のことで、最初はレーザー衝撃圧縮による高温高压発生法が用いられた(Millot et al., 2019)。その後、Prakapenkaらによって、ダイヤモンドアンビル

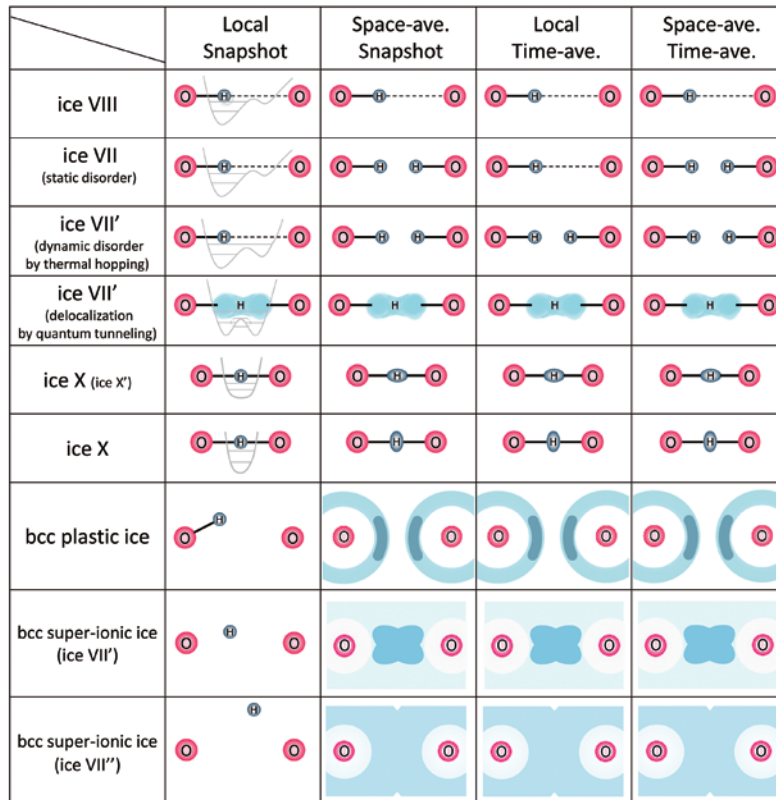


図8：氷VIIIおよび各種bcc氷の構造の模式図。Komatsu, 2022および小松一生, 2023より一部改訂。

セルを用いた静的圧縮でも氷XVIIIの存在は確認され、さらに、可視分光測定による吸収係数の結果から20 GPa, 1000Kでbcc氷である氷XXが、また約1500 K以上ではfcc氷である氷XVIIIがそれぞれ超イオン状態となることを主張している (Prakapenka et al., 2021)。

図8に、様々なbcc氷の構造の違いをまとめた。この図では、各氷の状態を、ある特定の水素結合のある瞬間をとらえたもの (local snapshot)、それを空間平均したもの (space-ave. snapshot)、時間平均したもの (local time-ave.)、時間空間平均したもの (space ave., time-ave.) という観点から区別している。氷VIIを圧縮して氷Xになるまで、いくつかの中間的な状態を経ることが提案されているが (詳しくは小松一生, 2023を参照)、前節で議論したようにこれらの状態変化は室温では連続的に推移している可能性が高く、それぞれ異なる相とは言えないだろう。

超イオン氷は、酸素の副格子は周期的対称性を保っているものの、水素は酸素間を比較的自由に動き回る状態と考えられる。そのため非常に高い電気伝導度や反射率を示すと予想され、実際これらの物性測定の結果が超イオン相の

根拠とされている。

氷XVIIIの安定領域については超高温高圧条件ということもあり論文ごとに大きな隔たりがあるものの、fccの氷が出現することについては複数の論文で再現されているようである (Forestier et al., 2025; Husband et al., 2024; Weck et al., 2022)。さらに理論的には、hcp氷やfccとhcpとの積層不整氷の出現も予想されている (Cheng et al., 2021)³。もし純粋なhcp氷や積層不整した氷の出現が確認された場合には、氷Ih, Ic, Isdの例に習って、氷XVIIIfcc, XVIIIhcp, XVIIIsdのように命名するのが適当と思われる。

氷XVIIIはfccであるため、他の氷とは対称性もトポロジーも異なる。したがって、氷XVIIIが真に超イオン相かどうかには依らず、新たなローマ数字が付与されることには異論はないだろう。しかし、氷XXは酸素の副格子だけ見ると氷VIIやXと同じであり、水素の分布まで観察できるまでは対称性の違いは判別することができない (あるいは水素まで含めても同じ対称性である可能性もある)。氷VIIやXとXXの間には有意な体積の不連続が観察されることも報告されているが (Queyroux et al., 2020)、この体積変

³ 本稿執筆後に、hcp氷の存在が示唆される実験結果が発表された (Forester et al., 2025, arXiv:2510.24305)。

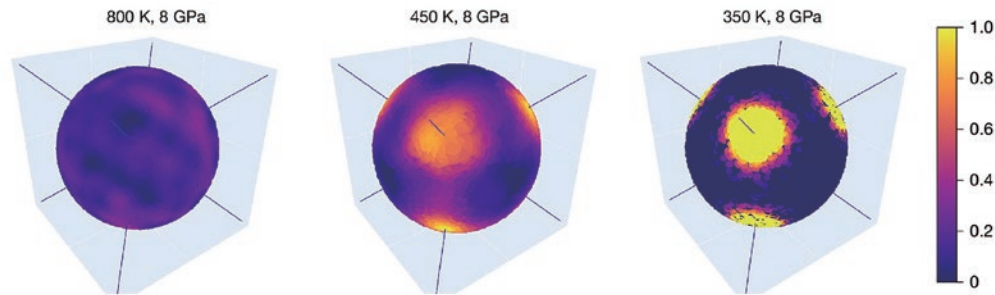


図9: 分子動力学シミュレーションから得られた8 GPaにおける液体(800 K), plastic ice (450 K), 氷VII (350 K)の水素の位置分布. Rescigno et al., 2025より一部抜粋.

化が超イオン相への転移に対応するのかどうかは確定的ではないと思われる. というのは, 最近Rescignoらによって報告されたプラスチック氷の存在があるからである (Rescigno et al., 2025). プラスチック氷もやはり酸素の副格子はbccとなっているが, 水分子自体の構造は保ちつつもbccの格子点を重心として頻繁に回転している (図8). プラスチック氷の場合は, 水素はまだ水素結合上に位置しやすいという特徴があるために (図9), 空間群は氷VIIやXと同じ $Pn\bar{3}m$ となると考えられるが, 超イオン氷の場合は水素位置は酸素副格子間に広がった状態となることが予想される (図8). その場合には, 超イオン氷の空間群は酸素の副格子のみの対称性である $Im\bar{3}m$ となる (表1). しかし, 水素が局在化した超イオン状態の存在も理論計算から示されており, 超イオン氷の対称性は水素の局在状態とリンクしている (Hernandez and Caracas, 2016). 水素が局在化した超イオン氷も氷VII'と呼ばれる, さらに非局在化したものは氷VII''と呼ばれる (図8). 現在氷XXと呼ばれているものが, 氷VII'と氷VII''のどちらの状態に対応するのかは明らかになっていない. そもそも, 氷VII''に至っては, もはや氷VIIとはかなり異なる平均構造を有すると考えられるため, その平均構造が明らかになった際には, 名称を改めた方がよいと筆者は考えている. 超イオン氷をめぐる構造と物性, およびそれらと名前をどう結び付けるかは混乱を極めている.

プラスチック氷は氷VIIとの間に約3%の体積の不連続が存在することがRescignoらによって示されているが, 体積のデータ点が1点しかなく, 今後の再現性の確認が待たれるところである. 氷VIIからプラスチック氷への転移においても体積の不連続があるとすると従来, 超イオン氷への転移と考えられていた体積変化もプラスチック氷への転移だったのではないかと疑問が生じる. プラスチック氷と超イオン氷では水素の分布まで観察できれば対称性の違

いを見分けられる可能性があるが筆者らを含めいくつかの研究グループで, これらの状態のその場中性子回折による観察が試みられている.

一方, 仮に超イオン氷もプラスチック氷と同様の水素位置分布をとっている場合には, 両状態の間に対称性の違いはなくなってしまふ. さらに動的無秩序構造あるいは超イオン状態の氷VII'とプラスチック氷も同じ対称性を持つため, 氷VII'-プラスチック氷-超イオン氷VII'-超イオン氷VII''の四つの状態をどう区別するのかが問題となる. 筆者の認識では, 氷VII'中の水素のほとんどは水素結合上の水素サイトに位置しており, 欠陥が移動することで動的無秩序を実現しているのに対し, プラスチック氷は多くの水分子が回転移動して特定サイトにいる時間が少なくなり, さらに超イオン氷ではもはや個別の水分子が定義できないほど分子間の並進移動も常に生じている状態 (図8) と考えている. これら三状態, あるいは水素の局在・非局在の二種類の超イオン状態も含めれば四状態の間で体積の不連続があるかどうか, これらの熱力学的状態を正確に認識する上で重要な実験となるとと思われる.

5. 氷の多形に関する新たな命名規則 (案)

最後に, 新たな氷多形としてローマ数字を付与できる基準について, 現時点での筆者の考えを記しておきたい. これはあくまで今後の議論のたたき台として提示するので, 国内外で認められた基準というわけではないことに注意されたい.

これまで様々な氷多形の結晶あるいは相としての同一性を議論する中で, 結晶の対称性の違いが最も大きな制約となってきたことがわかれると思う. したがって, 1) 観察された氷が既存の多形とは異なる対称性であることが結晶学的に示された場合, それだけでローマ数字が付与

される基準を満たすことを提案する。ここで結晶学的に、というのはX線あるいは中性子回折によって結晶の対称性がある程度制約されることを意味する。電子線回折は、X線や中性子に比べると波長が2桁ほど短いため、散乱に寄与する領域が局所的な構造のみを反映している可能性があり、かつ多重散乱が存在するために対称性の制約は必ずしも容易ではないと思われるため、より注意深い観察結果が必要となる。また、Lobbanらが氷XIIを命名した際、ローマ数字の命名基準の中で“少なくとも分光学的な”という文言を入れたのは、当時、赤外吸収分光の他に相転移を示す実験的報告のなかった氷Xを意識してのことと推察する。しかし、分光学的な手法のみでは、対称性の変化や明瞭な熱力学的関数の不連続を確実にとらえることは困難であるため、“少なくとも分光学的な”という文言は取り除いた方がよいと思われる。

次に、氷III-IXや氷VII-プラスチック氷のように、2) 結晶の対称性が同じである場合には、体積や比熱など熱力学的関数の不連続が再現性良く明瞭にとらえられた場合にローマ数字を付与する、という基準を提案する。この基準をクリアするのは容易ではなく、例えば誘電率測定などは、水分子のダイナミクスの情報が感度よく得られるものの、熱力学的関数に関する情報を直接得られるわけではないため、単独では相転移の根拠としては弱い。また、前章で議論したように、氷V-XIIIの中間層はDSCカーブの極小が観察されているものの、不連続というほどには明瞭ではなく、氷VII-プラスチック氷では、体積に不連続があるように見えるが再現性の確認が待たれる。一方、氷III-IXについては、DSCカーブに明瞭なピークが存在することから(Nishibata and Whalley, 1974) 相転移ととらえて問題ないだろう。

結晶や相であることについて、具体的にどのような手法でどのように確認するか細かく規定を定めることは、様々な測定・観察手法が存在する現代においては限界があるだろうし、無理に定めるべきではないと考える。上記の案をたたき台として今後一定の共通認識が生まれることを期待したい。

謝辞

本稿の内容は、筆者の研究室および国内外の学会・研究会における数多くの研究者との議論を通じて得た着想をもとにまとめたものである。特に望月建爾博士、松本正和博士、飯高敏晃博士、土屋旬博士、渡邊悠樹博士、服部高典博士、町田真一博士、青木勝敏博士、則竹史哉博

士、山根峻博士、山下恵史朗博士、伊藤颯氏、小林大輝氏、Stefan Klotz博士、Graeme J. Ackland博士、John S. Loveday博士、Andreas Hermann博士、Livia E. Bove博士、Thomas Loerting博士との議論から多くの示唆をいただいた。ここに改めて感謝申し上げる。

参考文献

- Brief guides to nomenclature in *IUPAC*, International Union of, Pure and Applied, Chemistry, <https://iupac.org/what-we-do/nomenclature/brief-guides/>
- Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC), International Mineralogical Association (IMA) <https://cnmnc.units.it>
- 'phase' in *IUPAC*, 5th ed. International Union of, Pure and Applied, Chemistry, Online version 5.0.0, 2025. <https://doi.org/10.1351/goldbook.P04528>
- Ackland, G.J., Hermann, A., Komatsu, K., Yamashita, K., and Loveday, J.S. (2025) Distinction between ice phases VII, VIII, and X. *Physical Review B*, 112, 094116.
- Aoki, K., Yamawaki, H., Sakashita, M., and Fujihisa, H. (1996) Infrared absorption study of the hydrogen-bond symmetrization in ice to 110 GPa. *Physical Review B*, 54, 15673-15677.
- Arakawa, M., Kagi, H., Fernandez-Baca, J.A., Chakoumakos, B.C., and Fukazawa, H. (2011) The existence of memory effect on hydrogen ordering in ice: The effect makes ice attractive. *Geophysical Research Letters*, 38, L16101.
- Atkins, P., and de Paula, J. (2017) アトキンス物理化学. 東京化学同人.
- Bragg, S.W.H. (1921) The Crystal Structure of Ice. *Proceedings of the Physical Society of London*, 34, 98-103.
- Bridgman, P.W. (1912) Water, in the Liquid and Five Solid Forms, under Pressure. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 47, 441-558.
- Bridgman, P.W. (1935) The Pressure - Volume - Temperature Relations of the Liquid, and the Phase Diagram of Heavy Water. *The Journal of Chemical Physics*, 3, 597-605.
- Bridgman, P.W. (1937) The Phase Diagram of Water to 45,000 kg/cm². *The Journal of Chemical Physics*, 5, 964-966.
- Brock, C.P. (2021) Change to the definition of "crystal" in the IUCr online dictionary of crystallography. *IUCr Newsletter*, 29(2), <https://www.iucr.org/news/newsletter/volume-29/number-2/change-to-the-definition-of-crystal-in-the-iucr->

- online-dictionary-of-crystallography.
- Burton, E.F., and Oliver, W.F. (1935) The crystal structure of ice at low temperatures. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 153, 166-172.
- Callen, H.B. (1998) キャレン 熱力学および統計物理入門 第2版(上) . 19 p.
- Cheng, B., Bethkenhagen, M., Pickard, C.J., and Hamel, S. (2021) Phase behaviours of superionic water at planetary conditions. *Nature Physics*, 17, 1228-1232.
- del Rosso, L., Celli, M., Grazzi, F., Catti, M., Hansen, T.C., Fortes, A.D., and Ulivi, L. (2020) Cubic ice Ic without stacking defects obtained from ice XVII. *Nature Materials*, 19, 663-668.
- del Rosso, L., Celli, M., and Ulivi, L. (2016) New porous water ice metastable at atmospheric pressure obtained by emptying a hydrogen-filled ice. *Nature Communications*, 7, 13394.
- Dennison, D.M. (1920) The Crystal Structure of Ice. *Science*, 52, 296-297.
- Dennison, D.M. (1921) The Crystal Structure of Ice. *Physical Review*, 17, 20-22.
- 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, 231-233.
- Finney, J.L. (2015) *Water: A Very Short Introduction*. Oxford University Press, USA.
- Forestier, A., Weck, G., Datchi, F., Ninet, S., Garbarino, G., Mezouar, M., and Loubeyre, P. (2025) X-Ray Signature of the Superionic Transition in Warm Dense fcc Water Ice. *Physical Review Letters*, 134, 076102.
- Fukazawa, H., Ikeda, S., Oguro, M., Fukumura, T., and Mae, S. (2002) Deuteron Ordering in KOD-Doped Ice Observed by Neutron Diffraction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 6021-6024.
- Fukui, H., and Iitaka, T. (2025) Non-collinear ferroelectric H₂O ice VIII. *The Journal of Chemical Physics*, 163.
- Gasser, T.M., Thoeny, A.V., Fortes, A.D., and Loerting, T. (2021a) Structural characterization of ice XIX as the second polymorph related to ice VI. *Nature Communications*, 12, 1128.
- Gasser, T.M., Thoeny, A.V., Greussing, V., and Loerting, T. (2021b) Calorimetric Investigation of Hydrogen-Atom Sublattice Transitions in the Ice VI/XV/XIX Trio. *The Journal of Physical Chemistry B*, 125, 11777-11783.
- Gasser, T.M., Thoeny, A.V., Plaga, L.J., Köster, K.W., Etter, M., Böhmer, R., and Loerting, T. (2018) Experiments indicating a second hydrogen ordered phase of ice VI. *Chemical Science*, 9, 4224-4234.
- Geiger, P., Dellago, C., Macher, M., Franchini, C., Kresse, G., Bernard, J., Stern, J.N., and Loerting, T. (2014) Proton Ordering of Cubic Ice Ic: Spectroscopy and Computer Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 10989-10997.
- Goncharov, A.F., Struzhkin, V.V., Somayazulu, M.S., Hemley, R.J., and Mao, H.K. (1996) Compression of ice to 210 gigapascals: Infrared evidence for a symmetric hydrogen-bonded phase. *Science*, 273, 218-220.
- Grande, Z.M., Pham, C.H., Smith, D., Boisvert, J.H., Huang, C., Smith, J.S., Goldman, N., Belof, J.L., Tschauner, O., Steffen, J.H., and Salamat, A. (2022) Pressure-driven symmetry transitions in dense H₂O ice. *Physical Review B*, 105, 104109.
- Hansen, T.C., Koza, M.M., Lindner, P., and Kuhs, W.F. (2008) Formation and annealing of cubic ice: II. Kinetic study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 285105.
- Hernandez, J.-A., and Caracas, R. (2016) Superionic-Superionic Phase Transitions in Body-Centered Cubic $\{\text{H}\}_2\{\text{O}\}$ Ice. *Physical Review Letters*, 117, 135503.
- Husband, R.J., Liermann, H.P., McHardy, J.D., McWilliams, R.S., Goncharov, A.F., Prakapenka, V.B., Edmund, E., Chariton, S., Konôpková, Z., Strohm, C., Sanchez-Valle, C., Frost, M., Andriambariarijaona, L., Appel, K., Baecht, C., Ball, O.B., Briggs, R., Buchen, J., Cerantola, V., Choi, J., Coleman, A.L., Cynn, H., Dwivedi, A., Graafsma, H., Hwang, H., Koemets, E., Laurus, T., Lee, Y., Li, X., Marquardt, H., Mondal, A., Nakatsutsumi, M., Ninet, S., Pace, E., Pepin, C., Prescher, C., Stern, S., Sztuk-Dambietz, J., Zastrau, U., and McMahon, M.I. (2024) Phase transition kinetics of superionic H₂O ice phases revealed by Megahertz X-ray free-electron laser-heating experiments. *Nature Communications*, 15, 8256.
- Johari, G.P., and Andersson, O. (2015) Effects of stacking disorder on thermal conductivity of cubic ice. *The Journal of Chemical Physics*, 143, 054505.
- John, A.S. (1918) The Crystal Structure of Ice. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 4, 193-197.
- König, H. (1943) Eine kubische Eismodifikation. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 105, 279.

- Kamb, B. (1973) Crystallography of ice. In E. Whalley, S.J. Jones, and L.W. Gold, Eds. *Physics and chemistry of ice*, p. 28-41. Royal Society of Canada, Ottawa.
- Kamb, B., and Davis, B.L. (1964) Ice VII, The densest form of ice. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 52, 1433-1439.
- Kawada, S. (1972) Dielectric dispersion and phase transition of KOH doped ice. *Journal of the Physical Society of Japan*, 32, 1442-1442.
- Kivelson, S.A., Jiang, J.M., and Chang, J. (2024) *Statistical Mechanics of Phases and Phase Transitions*. 5 p. Princeton University Press.
- Kobayashi, H., Komatsu, K., Ito, H., Machida, S., Hattori, T., and Kagi, H. (2023) Slightly Hydrogen-Ordered State of Ice IV Evidenced by In Situ Neutron Diffraction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 14, 10664-10669.
- Kobayashi, H., Komatsu, K., Mochizuki, K., Ito, H., Momma, K., Machida, S., Hattori, T., Hirata, K., Kawano, Y., and Maki-Yonekura, S. (2025) New metastable ice phases via supercooled water. *arXiv preprint arXiv:2507.14415*.
- Kobayashi, K., and Yasuda, H. (2012) Phase transition of ice Ic to ice XI under electron beam irradiation. *Chemical Physics Letters*, 547, 9-12.
- Komatsu, K. (2022) Neutrons meet ice polymorphs. *Crystallography Reviews*, 28, 224-297.
- Komatsu, K., Hattori, T., Klotz, S., Machida, S., Yamashita, K., Ito, H., Kobayashi, H., Irifune, T., Shinmei, T., Sano-Furukawa, A., and Kagi, H. (2024) Hydrogen bond symmetrisation in D2O ice observed by neutron diffraction. *Nature Communications*, 15, 5100.
- Komatsu, K., Machida, S., Noritake, F., Hattori, T., Sano-Furukawa, A., Yamane, R., Yamashita, K., and Kagi, H. (2020) Ice Ic without stacking disorder by evacuating hydrogen from hydrogen hydrate. *Nature Communications*, 11, 464.
- Komatsu, K., Noritake, F., Machida, S., Sano-Furukawa, A., Hattori, T., Yamane, R., and Kagi, H. (2016) Partially ordered state of ice XV. *Scientific Reports*, 6, 28920.
- Kouchi, A., Kimura, Y., Kitajima, K., Katsuno, H., Hidaka, H., Oba, Y., Tsuge, M., Yamazaki, T., Fujita, K., Hama, T., Takahashi, Y., Nakatsubo, S., and Watanabe, N. (2021) UV-Induced Formation of Ice XI Observed Using an Ultra-High Vacuum Cryogenic Transmission Electron Microscope and its Implications for Planetary Science. *Frontiers in Chemistry*, 9, 799851.
- Leadbetter, A.J., Ward, R.C., Clark, J.W., Tucker, P.A., Matsuo, T., and Suga, H. (1985) The equilibrium low - temperature structure of ice. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 424-428.
- Lee, Y.-H., Kim, J.K., Kim, Y.-J., Kim, M., Cho, Y.C., Husband, R.J., Strohm, C., Ehrenreich-Petersen, E., Glazyrin, K., Laurus, T., Graafsma, H., Bauer, R.P.C., Lehmkuhler, F., Appel, K., Konôpková, Z., Tang, M., Dwivedi, A.P., Sztuck-Dambietz, J., Randolph, L., Buakor, K., Humphries, O., Baecht, C., Eklund, T., Mohrbach, L.K., Mondal, A., Marquardt, H., O'Bannon, E.F., Amann-Winkel, K., Yoo, C.-S., Zastrau, U., Liermann, H.-P., Nada, H., and Lee, G.W. (2025) Multiple freezing–melting pathways of high-density ice through ice XXI phase at room temperature. *Nature Materials*.
- Lobban, C., Finney, J.L., and Kuhs, W.F. (1998) The structure of a new phase of ice. *Nature*, 391, 268-270.
- Lobban, C., Finney, J.L., and Kuhs, W.F. (2000) The structure and ordering of ices III and V. *The Journal of Chemical Physics*, 112, 7169-7180.
- Méndez, A.S.J., Trybel, F., Husband, R.J., Steinle-Neumann, G., Liermann, H.P., and Marquardt, H. (2021) Bulk modulus of H₂O across the ice VII - ice X transition measured by time-resolved x-ray diffraction in dynamic diamond anvil cell experiments. *Physical Review B*, 103, 064104.
- Malkin, T.L., Murray, B.J., Salzmann, C.G., Molinero, V., Pickering, S.J., and Whale, T.F. (2015) Stacking disorder in ice I. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 60-76.
- Meier, T., Petitgirard, S., Khandarkhaeva, S., and Dubrovinsky, L. (2018) Observation of nuclear quantum effects and hydrogen bond symmetrisation in high pressure ice. *Nature Communications*, 9, 2766.
- Millot, M., Coppari, F., Rygg, J.R., Correa Barrios, A., Hamel, S., Swift, D.C., and Eggert, J.H. (2019) Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice. *Nature*, 569, 251-255.
- Minagawa, I. (1983) Order-Disorder Phase Transition and Dielectric Constant of Ice Ic. *Journal of the Physical Society of Japan*, 52, 1641-1645.
- Nishibata, K., and Whalley, E. (1974) Thermal effects of the transformation ice III–IX. *The Journal of Chemical Physics*, 60, 3189-3194.
- Okamoto, A., Kuwatani, T., Omori, T., and Hukushima, K. (2015) Free-energy landscape and nucleation pathway of

- polymorphic minerals from solution in a Potts lattice-gas model. *Physical Review E*, 92, 042130.
- Petrenko, V.F., and Whitworth, R.W. (1999) *Physics of ice*. OUP Oxford.
- Prakapenka, V.B., Holtgrewe, N., Lobanov, S.S., and Goncharov, A.F. (2021) Structure and properties of two superionic ice phases. *Nature Physics*, 17, 1233-1238.
- Queyroux, J.A., Hernandez, J.A., Weck, G., Ninet, S., Plisson, T., Klotz, S., Garbarino, G., Guignot, N., Mezouar, M., Hanfland, M., Itié, J.P., and Datchi, F. (2020) Melting Curve and Isostructural Solid Transition in Superionic Ice. *Physical Review Letters*, 125, 195501.
- Rescigno, M., Toffano, A., Ranieri, U., Andriambariarijaona, L., Gaal, R., Klotz, S., Koza, M.M., Ollivier, J., Martelli, F., Russo, J., Sciortino, F., Teixeira, J., and Bove, L.E. (2025) Observation of plastic ice VII by quasi-elastic neutron scattering. *Nature*, 640, 662-667.
- Rosu-Finsen, A., and Salzmänn, C.G. (2022) Is pressure the key to hydrogen ordering ice IV? *Chemical Physics Letters*, 789, 139325.
- Salzmänn, C.G., Kohl, I., Loerting, T., Mayer, E., and Hallbrucker, A. (2003) Raman Spectroscopic Study on Hydrogen Bonding in Recovered Ice IV. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 2802-2807.
- Salzmänn, C.G., Loveday, J.S., Rosu-Finsen, A., and Bull, C.L. (2021) Structure and nature of ice XIX. *Nature Communications*, 12, 3162.
- Salzmänn, C.G., Radaelli, P.G., Hallbrucker, A., Mayer, E., and Finney, J.L. (2006) The preparation and structures of hydrogen ordered phases of ice. *Science*, 311, 1758-1761.
- Salzmänn, C.G., Radaelli, P.G., Mayer, E., and Finney, J.L. (2009) Ice XV: A New Thermodynamically Stable Phase of Ice. *Physical Review Letters*, 103, 105701.
- Salzmänn, C.G., Radaelli, P.G., Slater, B., and Finney, J.L. (2011) The polymorphism of ice: five unresolved questions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 18468-18480.
- Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., and Cahn, J.W. (1984) Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. *Physical Review Letters*, 53, 1951-1953.
- Shephard, J.J., Ling, S., Sosso, G.C., Michaelides, A., Slater, B., and Salzmänn, C.G. (2017) Is High-Density Amorphous Ice Simply a "Derailed" State along the Ice I to Ice IV Pathway? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8, 1645-1650.
- Sirota, N., and Zhapparov, K. (1994) Phase diagram of heavy ice at low temperatures and high pressures. *Physics-Doklady*, 39, p. 99-102.
- Somayazulu, M., Shu, J.F., Zha, C.S., Goncharov, A.F., Tschauer, O., Mao, H.K., and Hemley, R.J. (2008) In situ high-pressure x-ray diffraction study of H₂O ice VII. *Journal of Chemical Physics*, 128, 064510.
- Sugimoto, T., Aiga, N., Otsuki, Y., Watanabe, K., and Matsumoto, Y. (2016) Emergent high-T_c ferroelectric ordering of strongly correlated and frustrated protons in a heteroepitaxial ice film. *Nature Physics*, 12, 1063-1068.
- Svishchev, I.M., and Kusalik, P.G. (1996) Quartzlike polymorph of ice. *Physical Review B*, 53, R8815-R8817.
- Tajima, Y., Matsuo, T., and Suga, H. (1982) Phase transition in KOH-doped hexagonal ice. *Nature*, 299, 810-812.
- Tammann, G. (1900) *Ann. Phys.*, 2, 2.
- Weck, G., Queyroux, J.-A., Ninet, S., Datchi, F., Mezouar, M., and Loubeyre, P. (2022) Evidence and Stability Field of fcc Superionic Water Ice Using Static Compression. *Physical Review Letters*, 128, 165701.
- Whalley, E., Davidson, D.W., and Heath, J.B.R. (1966) Dielectric Properties of Ice VII. Ice VIII: A New Phase of Ice. *The Journal of Chemical Physics*, 45, 3976-3982.
- Whalley, E., Heath, J.B.R., and Davidson, D.W. (1968) Ice IX: An Antiferroelectric Phase Related to Ice III. *The Journal of Chemical Physics*, 48, 2362-2370.
- Woodcock, L.V. (2013) Observations of a thermodynamic liquid-gas critical coexistence line and supercritical fluid phase bounds from percolation transition loci. *Fluid Phase Equilibria*, 351, 25-33.
- Yamane, R., Komatsu, K., Gouchi, J., Uwatoko, Y., Machida, S., Hattori, T., Ito, H., and Kagi, H. (2021) Experimental evidence for the existence of a second partially-ordered phase of ice VI. *Nature Communications*, 12, 1129.
- Yamashita, K., and Loerting, T. (2024) Thermodynamically Stable Intermediate in the Course of Hydrogen Ordering from Ice V to Ice XIII. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15, 1181-1187.
- Yamazaki, T., Kouchi, A., Murata, K.-i., Katsuno, H., Nada, H., Hama, T., and Kimura, Y. (2024) In situ cryogenic transmission electron microscopy observation on the formation of hydrogen-ordered hexagonal ices and its astrophysical implications. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 527, 2858-2868.

- ランダウ-リフシッツ. 小林秋男, 小川岩雄, 富永五郎, 浜田達二, and 横田伊佐秋 (1980) 統計物理学 第3版(上) . 関集三 (1972) ガラス転移現象. 日本結晶学会誌, 14, 335-345.
- 山根峻 (2021) 氷XIXの発見－複数通りの配向秩序化. 日本結晶学会誌, 63, 179-180.
- 若林祐助 (2017) 構造物性物理とX線回折. 115 p. 丸善出版, 東京.
- 小松一生 (2009) ISIS における高圧下中性子散乱実験の実際. 高圧力の科学と技術, 19, 31-43.
- 小松一生 (2020) 高圧中性子回折実験が氷多形の研究にもたらしたもの. 日本結晶学会誌, 62, 190-197.
- 小松一生 (2023) 氷の結晶多形およびアモルファス氷の構造多様性と水素結合. 高圧力の科学と技術, 33, 237-245.
- 小松一生, 山根峻, 則竹史哉, and 町田真一 (2017) 氷XVの部分秩序状態について. 日本結晶学会誌, 59, 293-300.
- 田崎晴明 (2000) 熱力学 現代的な視点から. 134 p. 培風館, 東京.
- 白井光雲 (2025) 臨界体積は存在するか? . 高圧力の科学と技術, 35, 93-98.

水素秩序化氷は圧縮しても壊れない？

望月 建爾¹⁾

2025年8月24日受付, 2025年10月11日受理

水を低温で圧縮するとアモルファスへ崩壊することが知られている。しかし、結晶構造の崩壊を避け、異なる氷へ相転移する経路はまったく存在しないのだろうか？我々は氷内の水分子の配向秩序に注目し、圧力誘起アモルファス化を防ぐ方法の検討を行った。本稿では、その結果について解説する。分子動力学計算を用いて、様々な水素秩序化氷Ihと同氷Icを圧縮したところ、水素秩序化氷IVとXIIへの転移を観察した。

Hydrogen-ordered ice may not collapse upon compression.

Kenji Mochizuki¹

It is known that ice collapses into an amorphous state when compressed at low temperatures. However, is there no way to avoid this pressure-induced collapse and instead undergo a phase transition to a different type of ice? We focused on the orientation order of water molecules within ice and investigated structures to prevent pressure-induced amorphization. In this paper, we explain the results of our recent investigation. Using molecular dynamics simulations, we compressed various hydrogen-ordered ice Ih and ice Ic and observed transitions to hydrogen-ordered ice IV and XII.

キーワード： 高圧氷, 水素秩序化, 分子動力学シミュレーション
high-pressure ice, hydrogen ordering, molecular dynamics simulation

1. はじめに

H₂Oというシンプルな化学式からは想像し難いが、水は非常に豊かな結晶多形を示す (polymorphism)。実験で見つかった氷はローマ数字で識別されており、最新では氷XXIIIが報告されている (氷IだけにIhとIcがある)。(Kobayashi 2025) 分子シミュレーションで予測される氷はさらに多く、将来的に検出されると期待される。(Mochizuki 2014) (Yagasaki 2018) 結晶多形に加え、水はアモルファス

多形も示す (polyamorphism)。1984年、Mishimaらは氷Ihを77Kで圧縮すると1GPa付近で高密度アモルファス (HDA) へ転移すると報告した。(Mishima 1984) 氷IhからHDAへの転移は、氷Ihの融解曲線の延長上で起きるが、高温側の融解から、低温側の機械的な崩壊へとその分子機構を変える。(Strassle 2007) その後、HDAから低密度アモルファス (LDA) への一次相転移、LDA-HDA共存線の液液臨界点 (水の第二臨界点) での消失、そこから伸びるwidom lineが導く水の特異性、などの興味深い報告・議論が未だに続いている。

連絡先
望月 建爾
浙江大学化学科
〒310028 中国浙江省杭州市
Tel: XXX-XXX-XXXX
Email: kenji_mochizuki@zju.edu.cn

1) 浙江大学化学科
Department of Chemistry, Zhejiang University, China

そもそも、氷Iを低温で圧縮すると長距離秩序構造が壊れる(著者はトランプのタワーが崩れるようなイメージを持っている)のは何故だろうか? 単純液体が体心立方格子から面心立方格子へ変化するように、氷Iから他の高密度氷へ直接転移しないのだろうか? 比較的高温で圧縮を行うと、氷Ihは氷IX (140~170K) や氷II (>170K) へ相転移することから、結晶間の転移は高い活性化エネルギーを必要とし、十分な熱エネルギーが与えられない場合は圧縮によりHDAへ構造崩壊してしまうと考えられている。(Tonauer 2022) ShephardらはHDAは氷Iが氷IVへ向かう経路から「脱線」した状態と提唱した。(Shephard 2017) 彼らは、氷Ihと類似構造を持つNH₄Fの相Iを圧縮すると、氷IVと類似構造を持つNH₄Fの相IIへ変化することを実演した。氷IとIVのネットワーク構造の類似性(25%の水素結合再構成で転移が実現できる)は氷IVの構造を決めた論文でも指摘されている。(Engelhardt 1981) H₂O結晶にあってNH₄F結晶にないもの、それは水素配置の無秩序性である。具体的には、氷Ih内のH₂OをNH₄⁺とF⁻に交互に置換するとNH₄F相Iになり、同様に氷IVはNH₄F相IIになるが、Hは常にNに共有結合している。

我々が身近に接する普通の氷は氷Ihであり、水素無秩序化氷の一種である。「無秩序」は水分子が無作為に配向している事を示さず、Bernal-Fowlerの氷の法則を満たした上で特定の配向を持たないという意味である。分子性の氷(イオン性やプラスチック性の氷を除く)は周囲の4分子と水素結合を作るが、1つのH₂Oが提供できるHは2つだけである。その為、氷内の酸素配置は同じでも、Hを配置する場所(水分子の配向)が決まっている氷(水素秩序氷)と決まっていない氷(水素無秩序氷)が存在し、両者は一次相転移的に変化する。水素無秩序化氷は配向の乱雑さ(Paulingエントロピー)のために高温で熱力学的に安定である。温度を下げるとエントロピーの寄与が相対的に下がりエネルギー的に安定な特定の分子配向を持った水素秩序化氷が出現する。例えば、氷IhとXIや氷VIIとVIIIは水素無秩序氷と水素秩序氷の対である。

Shephardらは、NH₄Fとの比較から着想し、水素秩序化氷Icと氷IVの変化がEngelhardt-Kamb collapse経路に従うと仮定し、solid-state nudged elastic band method(配置空間上で始状態と終状態をバネで繋ぎ経路を調べる方法)を試したが、得られたエネルギーバリアは熱揺らぎよりだいぶ高く、Ic→IV転移の現実可能性が高いとは言えなかった(後述のように、我々はEngelhardt-Kamb collapse経路以外の経路を見つけた)。一方、UmamotoはDFT計算により、氷XI(水素秩序化氷)を0Kで圧縮すると氷VIIIに似た水素秩序化氷

へ直接転移すると報告した。(Umamoto 2005) また、Tulkらは、100Kでゆっくり圧縮すると氷IhからIX, XV, VIII(氷IX, XV, VIIIは水素秩序化氷、氷XV, VIIIは相互侵入型の水素結合ネットワークを持つ)と逐次的に相転移すると報告した。(Tulk 2019) 彼らは、氷Ihから氷XVへ転移する場合、水素配置の秩序化と相互侵入型の水素結合ネットワークの形成を同時に要求する為、その実現は難しくHDAへ壊れてしまう。一方、氷IXの形成を経由すれば、2種類の構造変化を独立できる為、結晶-結晶相転移が可能になる、と考えた。残念ながらこの追実験は成功していないが、(Tonauer 2022) 彼らの提案した分子機構は重要な指摘である。

液体から氷が核生成する場合、系が配置空間上を探索し、エネルギー的に安定な秩序構造を見つけるだけの熱揺らぎが必要となる。100Kはガラス転移温度やno man's land以下の温度であり、LDAからの結晶化は起こらない。この低温で、熱揺らぎにより氷Iの長距離秩序が失われ、異なる長距離秩序が再構成されるとは想像し難い。そもそも、高温では氷Ih→IXや氷Ih→IIのような結晶-結晶相転移が実験的に観測されるが、それらを分子シミュレーションで再現した例は上記Umamoto以外に無く、結晶-結晶相転移の分子機構は不明な点が多い。水素無秩序氷Iを圧縮すると何故HDAへ壊れるのか、水素秩序氷Iなら避けられるのか、計算方法をしばらく逡巡したが、最終的に難しく考えるのをやめた。その代わりに、氷IhとIcの小さい単位胞内での配向可能な全ての水素配置を網羅的に調べ、それを並べて水素秩序化氷を作り、分子動力学計算で押すという、非常に単純明快な戦略を採用した。(Mochizuki 2024 a b)

2. 計算手法

小さな単位胞を考えれば、Bernal-Fowlerの氷の法則を満たし、対称操作により重ならない(symmetry uniqueな)全ての構造を網羅的に調べることが可能である。(Komatsu 2016) 具体的には、実験データから分子構造(水素無秩序化氷の場合、1つの酸素周りに4つの水素が現れる)を作り、各原子に番号を与え、水素結合するペアを調べる。水分子数N_wの場合、水素は水素結合する2分子のどちらかに共有結合する為、2^{2N_w}の構造が作れる。その内、Bernal-Fowlerの氷の法則を満たす構造を選別する。さらに、空間群と対称操作から、symmetry uniqueな構造を選別する。VESTAとエクセル(もしくは簡単なpythonプログラム)を用いれば実行できる。氷IVの単位胞(16分子)の場合の詳細を(Mochizuki 2024a)のSIに記述した。氷IhとIcに対する、8分

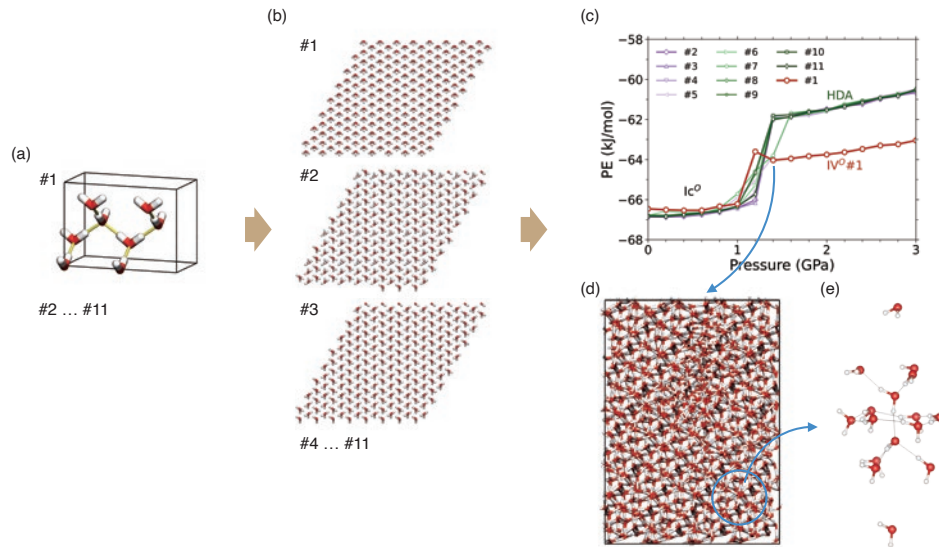


図1：11種類の水素秩序化氷Icの低温での圧縮。(a) 8分子セルを並べ (b) 1536分子セルを作る。(c) 80Kで圧縮した時のポテンシャルエネルギーの変化。(d) 1.4GPaでIc⁰#1からできた構造。(e) 水素秩序化氷IV (IV⁰#1)
Figure 1: Low-temperature compression of eleven hydrogen-ordered ice Ic (Ic⁰#1-11). (a) Orthorhombic unit cell with 8 molecules to make all possible configurations, (b) which are multiplied to make a larger cell. (c) Pressure dependence of potential energy at 80 K. (d) Ordered configuration resulting from the compression of Ic⁰#1, (e) which is identified as a hydrogen-ordered ice IV (IV⁰#1).

子の直方体単位胞が作る symmetry uniqueな構造はすでに調べられている。(Raza 2011) 単位胞が小さいと, symmetry uniqueな構造の数は少なく, 大きいと網羅的探索が計算コスト的に不可能であるので, 8分子は適度なサイズと言える。我々はGROMACSを用いて温度圧力一定の分子動力学計算を行った。水分子はTIP4P/Iceモデル (Abascal 2005) で再現された。

3. 結果

3.1 氷Icから氷IVへ

11種類の水素秩序化氷 (Ic⁰#1-#11) を80Kで圧縮したところ, #1だけが他と異なる挙動を示した (図1a, 1b)。氷Icの水素秩序化氷はまだ実験的に発見できていないが, DFT計算は#1が最もエネルギー的に安定だと示す。(Raza 2011) 図1cのように, #2-#11は1.2GPaを超えるとHDAへ崩壊しポテンシャルエネルギーを大きく上げるが, #1の変化はその半分程度である。構造を確認すると, 明らかに長距離秩序を持つ構造(図1d)が生成されており, 水素秩序化氷IVであることを断定した(氷IV⁰#1と名付けた, 図1e)。Shephardらが予想したように, 水素配置の秩序化により氷IcからIVへの転移が実現できた。しかし, その分子機構は彼らの予想とは違った。Engelhardt-Kamb collapseは25%の水素結合再構成を必要とするだけでなく, 椅子型6員環を反転させ

る必要がある。一方, 我々が観察した転移は19%の結合の組み替えで, 椅子型6員環の反転も要求しない。その結果, 構造変化のエネルギーバリアは3.3kJ/molとEngelhardt-Kamb collapseの半分程度だった。(Shephard 2017) つまり, 我々は, 水素秩序化氷Icから同IVへの自発的な相転移を初めて実現し, 比較的容易な構造変化の経路を特定した。

水素秩序化氷IVは実験的に未発見の為, 我々が見つけた氷IV⁰#1が水素秩序化氷IVの中でどの程度安定なのか不明であった。そこで, 氷IVの単位胞(16分子)が作る全ての水分子の配向を網羅的に調べ282構造を特定し, DFT計算でエネルギーを比較した。その結果, 282構造中2つの構造が明らかに低いエネルギーを持ち, その一つが氷IV⁰#1であった。将来的に水素秩序化氷Icと同IVが実験的に生成されたとき, 加圧と減圧で両者が直接相転移するのか, その結果を待ちたい。

3.2 氷Ihから氷XIIへ

16種類の水素秩序化Ih (Ih⁰#1-#11, Ih⁰#1は氷XIに対応する) を80Kで圧縮したところ#6だけが他と異なる挙動を示した(図2a)。図2b-eにIh⁰#6内の分子配向と圧縮の過程を示す。Ic⁰#1の場合と異なり, Ih⁰#1は他のIh⁰と類似のエネルギー上昇を見せたが, その圧力依存性が他と若干違うように見える。2.0GPaにおけるIh⁰#6の構造(図2e)を確認したところ, 完全な結晶とは言えないが, 何らかの秩序構造

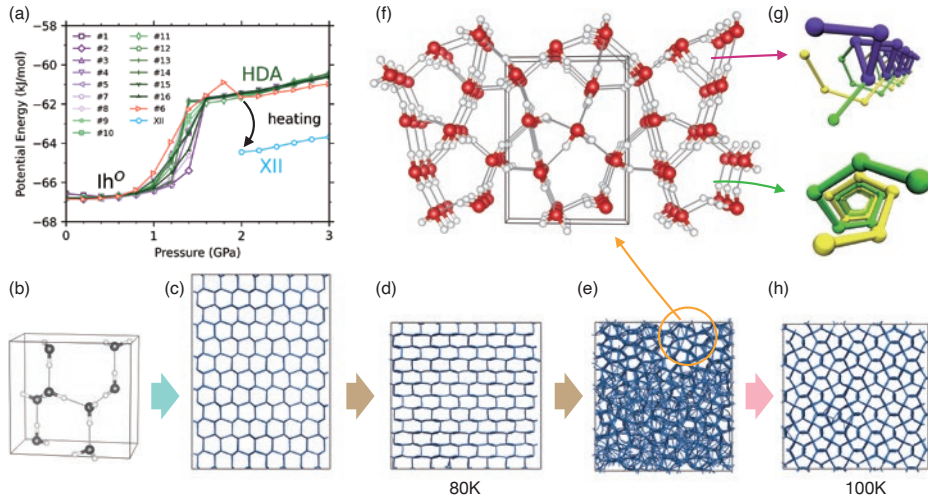


図2：16種類の水素秩序化Ihの低温での圧縮。(a) 80Kで圧縮した時のポテンシャルエネルギーの変化、(b) Ih⁰#6の8分子セル、(c-e)それを1536分子セルに拡大し圧縮した様子。各圧力は0.0, 1.8, 2.0GPa。(f)氷Mの構造と(g)含まれる螺旋状の水素結合ネットワーク。(h) Ih⁰#6の圧縮から生成した氷Mと乱れた構造の混合を100Kに昇温すると氷XIIができる様子。

Figure 2: Low-temperature compression of sixteen hydrogen-ordered ice Ih (Ih⁰#1-16) (a) Pressure dependence of potential energy at 80 K. (b) Orthorhombic unit cell of Ih⁰#6 with 8 molecules, which is multiplied to make a larger cell of 1536 molecules. (c-e) Compression of Ih⁰#6 at 0.0, 1.8, and 2.0 GPa. (f) Molecular structure of ice M, (g) which includes helical hydrogen-bond networks. (h) Formation of ice XII from the mixture of ice M and disordered structures.

を含んでいるように見えた。そこで、パターンマッチングを駆使し類似の局所構造を抽出し、図2eの秩序構造が作る結晶を再現した。Monoclinicの単位胞から構成されるので氷Mと名付けた(図2f)。氷Mの水素結合ネットワークは3員環と5員環で構成されているように見えるが、実際は図2gのようなヘリックス構造で構成されている。その片方の五角形二重螺旋ネットワークは氷XIIにも共通する構造である。氷Ih⁰#6から綺麗な氷Mができないか、システムサイズ、温度、圧縮速度を変えて試みたが、うまくいかなかった。氷Ih⁰#6が煉瓦積みのように歪んだ構造から氷Mが生まれる詳細(図2dから2e)を調べると、氷Ih⁰#6の部分的崩壊のあとに氷Mが出現した。部分崩壊がストレスを逃がしているようにも見えるが、詳細は不明である。得られた氷Mと無秩序構造の混合を100Kへ昇温したところ、氷XIIへ転移した(図2h)。ガラス転移温度以下の100Kでの構造変化は、氷Mと氷XIIのネットワークの類似性から実現したと考えられる。

4. まとめ

我々が得た結果は、「水を低温で押すと長距離秩序が壊れてHDAになる」という常識を覆す。なぜ特定の水素秩序化氷は他の氷へ結晶-結晶相転移を起こすのだろうか？低

温圧縮で機械的に水を歪ませた時、水素結合は部分的に切断・形成される。それらが過不足なく再構成され、終状態の全ての水分子がBernal-Fowlerの氷の法則を満たし、エネルギーランドスケープに極小を作れるほど安定であれば(つまり準安定氷を形成できれば)、異なる氷間の転移が起きる。図3に結晶-結晶相転移を可能にする水素結合ネットワーク組み替えの分子機構を概略的に示す。図3aから3bへの変化では、緑色と水色の水素結合を組み替えるが、その前後で欠陥はできず全ての分子がBernal-Fowlerの氷の法則を満たす。一方、図3aの橙色の水素結合を反転刺せると、図3cのような水素無秩序氷が作れる。この構造に3aから3bと同様な変化を試みると、赤い円で示したBernal-Fowlerの氷の法則を満たさない欠陥分子が生じる(図3d)。氷Ic⁰#1やIh⁰#6以外に見られたように、水素秩序化氷であっても、圧縮による構造変化は水素結合ネットワークの再構築を保証しない。低温では熱揺らぎが不十分なので、欠陥を修復しながら別の氷構造へ転移する余裕はなく、そのまま壊れてしまう。

水素秩序化氷Iを圧縮した結果、氷IVとXIIができたのは非常に興味深い。なぜなら、HDAは氷Ihを圧縮して作るが、HDAを0.6-1.6GPaの圧力範囲で温めると主に氷IVとXIIが形成されることが知られているからだ(低圧・低昇温速度で氷IVが出来易い)。(Tonauer 2023) 氷IVとXIIはともに準

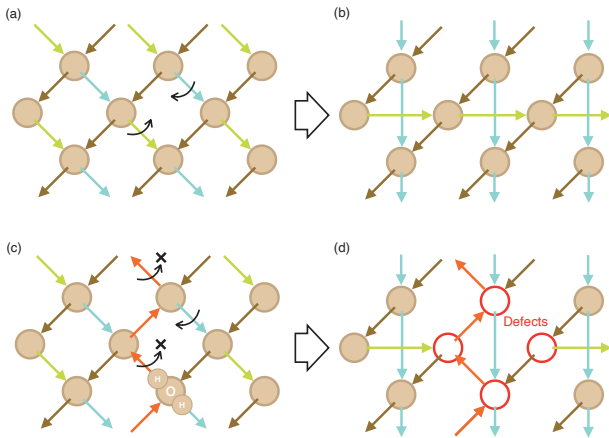


図3：ネットワークの組み替えを表す概略図。矢印と円は有向水素結合と水分子を表す。(a-b) ある水素秩序氷が、緑色と水色の水素結合を組み替えて、別の水素秩序氷を作る様子。(c) 構造(a)から橙色の水素結合を反転させて作られた水素無秩序氷。(d) a→bと同じ転移を試みるが、水素結合の組み替えが上手く進まず、欠陥ができる様子。

Figure 3: Schematic description to show reorganization of hydrogen-bond networks. Arrows and circles represent directed hydrogen bonds and water molecules. (a-b) A hydrogen-ordered ice reorganizes bonds in green and skyblue to form a different hydrogen-ordered ice. (c) A hydrogen-disordered ice generated by flipping bonds in orange from the structure in (a). (d) On the way to mimic the transition from (a) to (b), the reorganization of hydrogen bonds does not work well and generate defective molecules.

安定氷であり、なぜHDAから優先的に彼らが出現するのか、その分子機構は不明である。本研究は、水素秩序化が低温領域の氷の相転移網羅的に理解する鍵となり得ることを示唆している。

さらに大きく言えば、相図の作成を始めとする氷の熱力学的な安定性の研究に比べ、氷多形間を繋ぐ経路の有無やその分子機構についてはほとんど調べられていない。過去20年くらいの間、分子シミュレーションは液体から固体への相転移について多くの知見を与えてきたが、固固相転移は計算コストの問題から敬遠されてきた。本研究を皮切りに、我々は氷の結晶多形間相転移の分子機構に少しづつ踏み込んでいきたい。

謝辞

本稿は、東京大学の小松一生氏および浙江大学のYifeng Yao氏との共同研究に基づいて執筆されたものであり、研究を進めるにあたり両氏との有益な議論に深く感謝いたします。さらに、北海道大学低温科学研究所で開催される氷や水に関するさまざまな研究会に参加させていただ

き、活発な議論の中で研究の着想を練るとともに、新たな共同研究者と出会う機会を得られましたことに感謝申し上げます。

参考文献

- Abascal, J. L. F.; Sanz, E.; García Fernández, R. and Vega, C. (2005) A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice, *J. Chem. Phys.*, 122, 234511
- Engelhardt, H. and Kamb, B. (1981) Structure of ice IV, a metastable high-pressure phase, *J. Chem. Phys.*, 75, 5887–5899
- Kobayashi, H.; Komatsu, K.; Mochizuki, K.; Ito, H.; Momma, K.; Machida, S.; Hattori, T.; Hirata, K.; Kawano, Y.; Maki-Yonekura, S.; Takaba, K.; Yonekura, K.; Xue, Q.; Sato, M. and Kagi, H. (2025) New metastable ice phases via supercooled water. Available: <https://arxiv.org/abs/2507.14415>.
- Komatsu, K.; Noritake, F.; Machida, S.; Sano-Furukawa, A.; Hattori, T.; Yamane, R. and Kagi, H. (2016) Partially ordered state of ice XV, *Sci. Rep.*, 6, 28920
- Mishima, O; Calvert, L. D. and Whalley, E. (1984) ‘Melting ice’ I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids, *Nature*, 310, 393-395
- Mochizuki, K; Himoto, K.; and Matsumoto, M. (2014) Diversity of transition pathways in the course of crystallization into ice VII, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 16419-16425
- Mochizuki, K; Yao, Y. and Komatsu, K. (2024) Absence of Amorphous Forms When Ice XIc Is Compressed at Low Temperature, *J. Phys. Chem. Lett.*, 15, 10734–10741
- Mochizuki, K. (2024) Hydrogen Ordering in Ice Ih Facilitates the Transition from HDA to Ice XII, *J. Phys. Chem. C*, 128, 18582–18587
- Raza, A.; Alfè, D.; Salzmann, C. G.; Klimeš, J.; Michaelides, A. and Slater, B. (2011) Proton ordering in cubic ice and hexagonal ice; a potential new ice phase—XIc, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 19788–19795
- Shephard, J. J.; Ling, S.; Sosso, G. C.; Michaelides, A.; Slater, B. and Salzmann, C. G. (2017) Is High-Density Amorphous Ice Simply a ‘Derailed’ State along the Ice I to Ice IV Pathway?, *J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 1645–1650
- Strässle, T.; Klotz, S.; Hamel, G.; Koza, M. M. and Schöber, H. (2007) Experimental Evidence for a Crossover between Two Distinct Mechanisms of Amorphization in Ice Ih under Pressure, *Phys. Rev. Lett.*, 99, 175501

- Tonauer, C. M.; Bauer, M. and Loerting, T. (2022) The impact of temperature and unwanted impurities on slow compression of ice, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24, 35–41
- Tonauer, C. M.; Fidler, L.; Giebelmann, J.; Yamashita, K.; Loerting, T. (2023) Nucleation and growth of crystalline ices from amorphous ices, *J. Chem. Phys.*, 158, 141001
- Tulk, C. A.; Molaison, J. J.; Makhluף, A. R.; Manning, C. E. and Klug, D. D. (2019) Absence of amorphous forms when ice is compressed at low temperature, *Nature*, 569, 542–545
- Umamoto, K and Wentzcovitch, R. M. (2005) Low↔high density transformations in ice, *Chem. Phys. Lett.*, 405, 53–57
- Yagasaki, T; Matsumoto, M.; and Tanaka, H. (2018) Phase Diagrams of TIP4P/2005, SPC/E, and TIP5P Water at High Pressure, *J. Phys. Chem. B*, 122, 7718-7725

塩水和物高圧相の構造決定

山下 恵史朗¹⁾

2025年8月31日受付, 2025年11月1日受理

水は我々の生活や自然現象と密接に関わっており、古くから数多くの研究がなされてきた。水は優れた溶媒であり、海水を例として自然界でも多くの場合イオン種と共存している。氷天体内部といった高圧条件では塩を取り込んだ氷の形成も目されており、圧力下での塩-水系の物理化学的性質は地球惑星科学的な観点から関心を集めている。塩-水系は組成と構造双方に多様性を持つが、その主要素といえる塩水和物に関しては最近まであまり詳しく調べられていなかった。それらの振る舞いを原子レベルで理解する上で結晶構造は不可欠な基盤であり、本稿では近年発見、構造決定された塩水和物高圧相について自身の成果を中心に紹介する。

Structural characterisation of high-pressure phases of salt hydrates

Keishiro Yamashita¹

Water is one of the most fundamental and inevitable substances in nature, and has been studied from various aspects to date. It is known as a good solvent and mostly coexists with ionic species in nature. In contrast to the ambient pressure, salt-bearing ice can form under pressure, like the condition at the bottom of the subsurface ocean in icy bodies, stimulating interest in planetary science. Whereas salt-water systems exhibit compositional and structural variety, salt hydrates, another major member of the system, were rarely subjected to study under pressured conditions. Their crystal structure gives a fundamental understanding of their physical properties, affecting the behaviour in the actual natural system. Here, I review the recent findings of high-pressure phases of salt hydrates, focusing mostly on our structural analyses.

キーワード：塩水和物, 高圧, 結晶構造, 水素結合

Salt hydrate, high pressure, crystal structure, hydrogen bond

1. はじめに

水 (H₂O) は自然界に普遍的に存在し、生体活動から天体内部のダイナミクスまで、幅広い現象と関わっている。そのため水/氷系について数多くの研究がなされており、液液臨界点仮説 (Mishima, 2021) や氷多形 (Komatsu, 2022)

に代表されるような数多くの知見とその物理化学的特異性が明らかになっている。一方で自然界の水を考える上で、共存するイオン種は無視できない。例えば場所によりばらつくが、海水は3.5%程度の塩分を含んでおり、生命活動に欠かせない塩の存在は地球内外における生命発生の起源を探る上でも重要な要素である。高圧になる氷

連絡先
山下 恵史朗
JCMB, Peter Guthrie Tait Road, Edinburgh EH9 3FD, UK
SUPA, CSEC and SoPA, The University of Edinburgh
Tel: +44 131 651 7227
Email: kyamashi@ed.ac.uk

1) SUPA, Centre for Science at Extreme Conditions (CSEC),
School of Physics and Astronomy (SoPA), University of
Edinburgh

天体内部海底部 (Journaux et al., 2023) や沈み込み帯スラブ (Mantegazzi et al., 2013) などではさらに塩が濃縮した環境も考えられており、イオン輸送や天体の磁気ダイナミクスとの関連性も指摘されている。

液体の水は優れた溶媒として広く活用されているが、それとは対照的に結晶となった氷は NH_4F のような例外を除いて塩イオンをppm程度しか取り込まない。水分子が整った水素結合構造を作る氷とは対照的に、塩イオンの取り込みは静電相互作用によってネットワーク構造を歪ませ不安定化させるためである。しかしながら、この塩イオンと氷の不親和な関係は、高圧条件においてその限りではなく数パーセント程度は取り込みうる事が分光、構造的に指摘されている (Frank et al., 2006, 2016; Watanabe et al., 2017; Journaux et al., 2017)。さらに、結晶化過程を工夫すれば15%もの塩を取り込んだ氷でさえ形成しうる (Klotz et al., 2009, 2016)。

そうした塩—水 (氷) の高圧下における振る舞いが関心を集める一方で、同様に形成しうる塩水和物については、意外にも一部の硫酸塩の他はあまり調べられていなかった。多成分系の相図は常圧条件でも温度組成に依存して複雑であり、圧力の変数も加わるとさらに多様性を増す。熱力学的な要素の他に、水和物の形成ではイオンないし水分子の拡散が必要となり、室温でも氷が結晶化するような高圧条件では塩水和物の形成が速度論的理由から進まないこともある。そのため実験的な検証に乏しく、 NaCl や KCl などの単純塩でさえ高圧下での相関係すら曖昧なままであった。特に高圧条件では測定手法も限定的されるため、氷天体内部モデル予測では常圧付近での研究に基づいた結晶相の圧縮率などの物性を利用する機会が多かった。我々はそうした知識の空隙を埋めるように、高圧下での塩—水系を相関係に関して構造情報を主軸に研究してきた。本稿ではそれらの研究の中で近年発見された塩水和物高圧相について、自身の成果を中心に紹介したい。

2. 構造解析の概要

2.1 高圧下での構造解析に用いられる装置

高圧実験では、圧力を封止するため試料は高圧セル部材に囲まれている。そのため測定試料へのアクセスは限られており、手法に応じて様々な高圧セルが存在する。その中で最も一般的なのは、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) である。DACは数十～数百 μm 程度の試料を対向するダイヤモンドアンビルの頂点部で挟みこんで加圧する。ダイヤモンドの光学的な透明さと比較的小さ

なX線の吸収から、アンビルを通したラマンや赤外吸光による分光測定やX線回折 (XRD) などが主流である。今回紹介する研究ではX線回折による構造解析が主な手法の一つとなる。DACは数センチメートル程度と小型で比較的扱いやすいため実験室での実験や、その持ち運びの容易さから封入した試料をKEK-PFやSpring-8などの放射光施設へ持ち込んでの測定なども頻繁に行われている。近年では100 GPaを超える実験も一般的になってきており、依然技術的問題点も指摘されているが極小アンビルを用いた640 GPaもの超高压発生も報告されている (Dubrovinsky et al., 2012; Yagi et al., 2020)。

一方でX線が軽元素に対して鈍感であるため、氷や水和物構造において重要な水素結合構造などを調べるには不得手である。そこで水素に対して有効な手法として中性子がよく用いられる。中性子はX線に比べると物質に対する透過率が高いため、アンビルには金属やセラミックも用いられる。逆に試料からのシグナルもX線に比べて乏しく、数mm程度の試料が必要となり数～数十トンもの荷重を支える高圧セルも大型になる。中性子回折ではマルチアンビルプレスやパリエジンバラプレス、ピストンシリンダーセルなどが多く使われるが到達圧力は数十GPa程度に限られており、近年は超高压を目指して大型のDACの開発も進められている (Haberl et al., 2023; Komatsu et al., 2024)。そうした大型装置や中性子利用のため、実験にはJ-PARC MLFなどの中性子実験施設の利用が必要となる。

軽水素 (^1H) は非干渉性散乱によるバックグラウンドが非常に大きいため、実験上の都合から中性子実験では重水素化 ($\text{D} = ^2\text{H}$) した試料が一般に用いられる。同位体間では化学的性質は同じなため、中性子回折で扱う静的構造に対する影響は軽微だとされている。しかしながら、系によっては水素の動的性質に起因した同位体効果が無視できない可能性もあるため注意が必要である。

圧力だけでなく、水和物の形成では温度の制御も同時に必要となる場合がある。その場合、X線実験であればDACにヒーターやクライオスタットを取り付けるなどし、中性子実験では温度圧力コントロールを行う対向アンビル型のMITOシステム (Komatsu et al., 2013) などが用いられる。また、高圧下での単結晶中性子回折は近年開発が進められているが未だに実験的な課題も多い (Osakabe et al., 2010; Binns et al., 2016; Grzechnik et al., 2018; Massani et al., 2020)。我々もナノ多結晶ダイヤモンド (Irifune et al., 2003) やZr系金属ガラス (Yokoyama et al., 2011) を用いたDAC (Yamashita et al., 2020; Yamashita, Komatsu, Ohhara et al., 2022) を開発し、氷VII中の平均構造からずれた異方

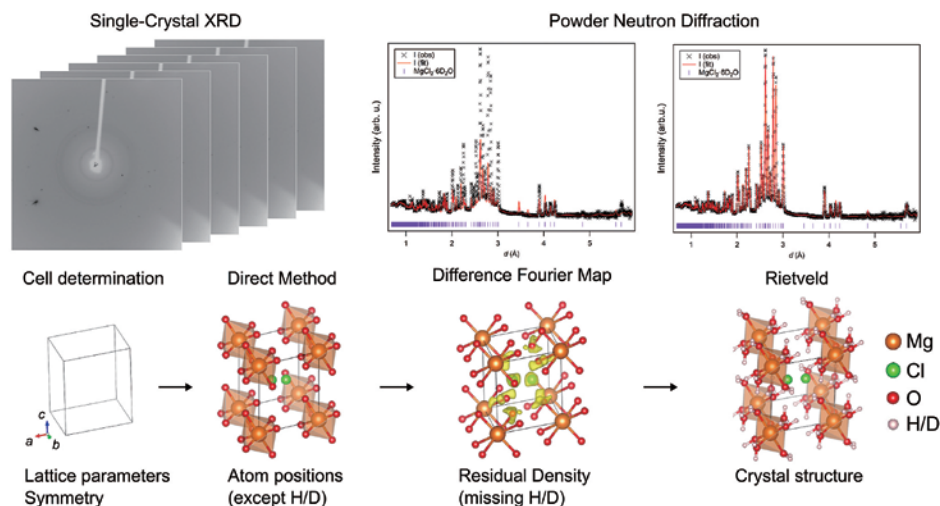


図1：単結晶X線及び粉末中性子回折実験を基にした結晶構造決定過程概要。回折パターン及び構造モデルは塩化マグネシウム6水和物高圧相の例。中性子実験では重水素化した試料を用いている。
 Figure 1: Overview of crystal structure determination from single-crystal x-ray and powder neutron diffraction. Diffraction patterns and crystal structure models are examples of the high-pressure phase of magnesium chloride hexahydrate. Deuterated samples are used for neutron experiments.

的な酸素の無秩序変位構造の解明などにつながっている (Yamashita, Komatsu, Klotz et al., 2022).

2.2 回折実験による結晶構造解析

結晶相の構造は主に実空間における、

1. 対称性(空間群)
2. 単位胞 ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
3. 原子サイト位置 (x, y, z)

の三要素で表現される。無秩序性を含む系や実験データとの比較では、これにサイト占有率や熱振動による統計的な分布情報が加わる。注意すべき点として、結晶構造解析では構造の周期性を仮定しており、この構造モデルは空間/時間的な統計平均による繰り返し単位の表現である。そのため一般的な結晶構造解析では問題にならないことが多いが、厳密には原子間距離や配位数などを正確に表してはいるわけではないことを付記しておく。例えば磁気構造など、無秩序構造中の局所的相関を調べる場合には原子対相関関数 (PDF) による解析が必要となる。

実験で得られる回折パターンは実空間構造の逆空間へのフーリエ変換に対応し、構造未知結晶に対してこれらの構造的要素を順に決定していく (図1)。実際の構造決定では回折ピークの位置と消滅測から単位胞及び対称性をまず決める。各 hkl 指数に対応する回折ピークが独立して三次元上に観測できる単結晶試料とは異なり、一次元上に縮重して観測される粉末試料の場合は三次元的な情報が失

われるうえに、近い d 値の回折ピークが重なって観測されるため一筋縄で行かないことが多い。その場合 Conograph (Oishi-Tomiyasu, 2013) などの指数付けソフトウェアの助けを借りる必要がある。

次いで各 hkl ごとの回折強度を基に単位胞内での原子位置を決定する。この解析は逆問題であり一意に定まらず、直接法やチャージフリップ法 (Palatinus and Chapuis, 2007) などを用いて、原子間距離や結合角などの化学的妥当性を加味して判断する必要がある。ここで信頼できる構造を得るには、高クオリティの回折データの取得が必要となる。特に高圧実験では高圧セルによるX線や中性子の減衰や測定可能な逆空間領域の制限、バックグラウンドの高さなどから全原子位置を確定させるのに十分なデータが得られないことも少なくない。その場合、X線が軽元素に鈍感な特性を逆に利用し、X線のデータから水素以外の原子位置を決め、中性子データから構造モデルに水素原子を追加して最終的な構造を決定することも多い。この際、差フーリエ解析を用いて中性子データとX線で得られた構造モデルとの差異から不足している水素位置を推定する。そうして得られた原子位置の他に、熱振動などに伴う原子の空間分布や無秩序構造における原子サイトごとの占有率などを含めて回折パターンに対して最終的な構造最適化を行う。粉末試料の場合は回折パターン全体を再現するように格子パラメータやピークプロファイルなども同時に最適化する Rietveld 解析 (Rietveld, 1969) が主流である。

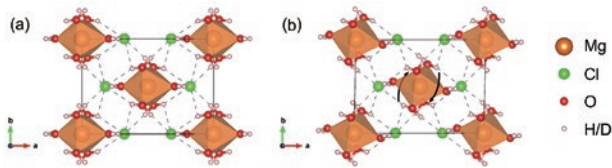


図2：塩化マグネシウム6水和物の (a) 常圧相と (b) 高压相のc軸から見た構造比較。高压相の単位胞は常圧相と対応させるため、C中心の複合単位胞で描かれている。H⋯Cl間距離が3 Å以下の水素結合は破線で描かれている。

Figure 2: Structural comparison between magnesium chloride hexahydrates in (a) ambient-pressure and (b) high-pressure forms along the *c* axis. The unit cell of the high-pressure phase is transformed from the original primitive cell to the C-centred supercell for structural comparison. The hydrogen bonds with $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$ shorter than 3 Å are described by dashed lines.

2.3 計算機実験

中性子のデータが使えない場合や、構造の複雑さに比して実験的な情報が不十分な場合に計算機実験からの補完が構造の推定や信頼性の担保において重宝される。自身の場合、電子密度汎関数法 (DFT) を用いて、水素周りの構造妥当性などを検証している。DFT計算ではB3LYP (Becke, 1993)やPBE (Perdew et al., 1996), PBEsol (Perdew et al., 2008) などの汎関数の選定やvan der Waals補正の有無 (Grimme et al., 2010, 2011; Becke and Johnson, 2005, 2007; Otero-De-La-Roza and Johnson, 2012), 振動状態の寄与など考慮すべき項目は多岐にわたり、体積などの実験値と比較する際には、その特性も踏まえて慎重に決める必要がある。一方で筆者の経験としては、単位胞を固定した条件であれば水素結合の有無や大まかな原子位置などの計算結果に顕著な差は見られないことも多い。

3. 塩化マグネシウム水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

塩化マグネシウムは自然界でも広く分布し、海水からとれる食品添加物のにがりや肥料、医療用途など日常でも活用されている。物理化学的に特徴的な点として、常圧でも多数の水和物を形成する ($n = 1, 2, 4, 6, 8, 12$)。数ある水和物の中で、発見されていた水和数がほぼ偶数に限られているが、マグネシウム原子は塩素と水分子両種が直接配位している4以下の水和数については、水和数の傾向は八面体対称性マグネシウム近傍の安定性と関連付けられている (Sugimoto et al., 2007)。一方で水和数が6以上の場合、マグネシウムは塩素から分離して完全に水和されており、結晶は $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体と塩素及び遊離水との水素結合からなる。高水和数では偶数の水和数しか常圧で

は見つかっておらず低水和数と同様の傾向とも考えられるが、水素結合の柔軟性を考えるとさらなる多様性も考えられる。特に常圧で得られる中では10水和物が欠けている点など疑問点は残る。

3.1 塩化マグネシウム6水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

数多くある塩化マグネシウム水和物の中でも最も一般的なものは6水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) で、自然界でも産出し鉱物名としてビショフ石 (*bischofite*) が当てられている。6水和物中ではマグネシウムに直接水和していない余剰な水分子は含まれておらず、結晶構造は純粋に $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体の水和水と塩素間の水素結合からなっている。この水和物を室温で加圧していくと0.6 GPa程度で構造相転移を起こし、単斜晶 ($C2/m$) から三斜晶 ($P\bar{1}$) へと対称性を下げる (Yamashita et al., 2019)。単結晶XRDで高压相の構造を調べると、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体が数度ねじれるように傾き、常圧相で見られた鏡対称な近接構造が崩れていることが分かる (図2)。J-PARC MLF BL11 (PLANET) で測定した粉末中性子回折によると、この相転移において殆どの原子間距離が概ね維持されるが、 $\text{D3B}\cdots\text{Cl}$ など一部の水素結合が劇的に短くなることが分かった。同時に、マグネシウムに水和している水分子にも歪みが見られ、圧力下での体積的な不利を避けるために局所的な構造歪みを受け入れている例といえる。

3.2 塩化マグネシウム10水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

常圧条件で見つかる偶数水和数の中で欠けていた10水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) は高压下でのみ発見されている (Komatsu et al., 2015)。この水和物は、おおよそ2 GPa以上でのアモルファス (Komatsu et al., 2015) 又は液体から結晶化する (Yamashita et al., 2024)。構造中に4つの遊離水和水を含んでおり、結晶構造は水分子間も含めた水素結合ネットワークを形成している。6水和物より高い圧力ということもあって水和水のジオメトリがさらに歪んでおり、マグネシウムの水和水が遊離水分子からの水素結合を受けて四面体的な結合ジオメトリを取っている。他にも一つの水素から複数の酸素へ向かう二分支水素結合など、常圧構造では異なる特徴が見られている。

3.3 塩化マグネシウム7水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

10水和物と同様に常圧では欠けていた6以上の奇数水和数の水和物も高压で形成する (Yamashita et al., 2024)。この7水和物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) は10水和物の発見の際 (Komatsu et al., 2015) に副次的に見られていたが、後にXRDによる単結

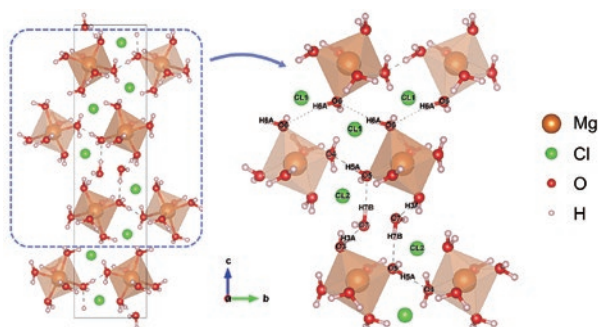


図3：塩化マグネシウム7水和物のDFTで最適化された構造。右側は水素結合でつながった鎖状ネットワークの拡大図。H···O間距離が2 Å以下の水素結合は破線で、H6AとO6間の水素結合(2.16 Å)は点線で描かれている。CC-BY 4.0 (Yamashita, Komatsu, and Kagi, 2022)に加筆。

Figure 3: Structure of $MgCl_2 \cdot 7H_2O$ optimized by DFT calculation. The close-up view of the hydrogen-bonded chain formed by water molecules is shown in the right panel. The hydrogen bonds with $d(H \cdots O)$ shorter than 2 Å are described by dashed lines. Interatomic H6A and O6 bond with $d(H \cdots O) = 2.16$ Å are shown by dotted lines. (Adapted from CC-BY 4.0 (Yamashita et al., 2024))

晶構造解析によって同定された。この水和物は2 GPa以上で10水和物を加熱するか、液体から高温環境での結晶化で形成する。しかしながら、形成領域に到達する前に氷の高压相VIIが先に結晶化してしまい、その単結晶成長は一筋縄にはいかなかった。その問題を克服するためアルコール溶液を水溶液に添加による凝固点降下で氷の結晶化を抑制し、目的の水和物単結晶を得た(Yamashita et al., 2024)。

この7水和物も例に漏れずマグネシウムは完全に水和されており、二段の $Mg(H_2O)_6$ 八面体と塩素による層と相間の遊離水和水から構成される。粉末中性子回折から求められた水素位置には水分子として不自然な構造が見られ、DFTで最適化した化学的に妥当な構造(図3)と比較すると遊離水和水を含めた水分子ネットワーク上の水分子配向に無秩序性が見られた。これには塩素に対する水素結合もふくまれているようで、一般的に強い静電相互作用によって水分子の配向が束縛される単純無機塩水和物において、稀有な例である。10水和物にも見られなかった $Mg(H_2O)_6$ 八面体間の水素結合もみられ、高压下での水分子配位構造の更なる歪みが見られている。

放射光を用いてセルパラメータの圧力応答を調べると、a軸方向に特に縮む異方的な圧縮挙動が見られた。単斜晶であるこの水和物では、a-c軸間のβ角も僅かに変化しており、それも加味すると(102)面に垂直な方向が主圧縮軸にあたる。この(102)面を切り出してみると酸素と塩素が擬六方的に並んでおり、既に原子が細密充填的に並んだ面内方向には圧縮の余地が少ないのだと考えられる。

4. 塩化カリウム1水和物($KCl \cdot H_2O$)

塩化カリウム(KCl)もまた自然界に一般的な塩で、食用や医療用でも活用されている。塩化マグネシウムとは対照的に常圧条件では水和物を形成せず、無水塩のカリ岩塩(シルビン; *Sylvite*)として産出する。また放射性同位体である ^{40}K は、エウロパなどの氷天体内部における重要な熱源とも捉えられており(Chyba & Hand, 2001)、内部海深部での濃縮と併せて、その圧力下での挙動は氷天体の内部活動を考える上でも重要な意味を持つ。

塩化カリウム1水和物($KCl \cdot H_2O$)は、2 GPa付近で水溶液から結晶化する(Yamashita, Komatsu, and Kagi, 2022; Wei et al., 2023)。KCl無水塩と氷の混合物からは、少なくとも実験的な時間スケールだとこの水和物は形成しない。水和数が少なく、その構造は水分子による水和の他にK—Cl間でのイオン間結合が無水塩同様に結晶全体に広がっている。KCl無水塩は陰陽イオン間の半径比によって決まる細密充填構造をとり、常圧では6配位の面心立方格子(FCC)構造をとる(B1相)。陽イオンに比べて陰イオンは比較的圧縮されやすく、2 GPa以上では8配位の体心立方格子(BCC)構造(B2相)に変化する。このB1-B2相転移では12%程度密度が増える一方で、最近接K—Cl間の距離は逆に若干長くなり、Kleberは*pressure-distance paradox*と名付けている(Muller, 2007)。塩化カリウム1水和物中のK—Cl間距離は3.0–3.2 Å程度とB1相(3.04 Å)とB2相(3.18 Å)の中間に当たるものが多い。その中でも短いK—Cl間距離の構造を抜き出すと、B1構造を斜めに切ったようなジグザグな面が見られる(図4)。水分子はこのジグザグ面に挟まれるような構造となっており、 $KCl \cdot H_2O$ の構造は無水塩の低压(B1)構造に水分子が貫入したものと捉えられる。

この水和物は2.4 GPa以上に加圧すると無水塩B2構造と氷に自発的に分解する。DFT計算からもB1/B2構造に対してそれぞれ高压/低压で安定、とエネルギー的にもB1/B2構造の中間にあたることを示されている(Wei et al., 2023)。その密度が水溶液よりも高いことから、氷天体内部海の底部において結晶化し氷とともに沈降する過程で分解し、濃水溶液としてプルームと共に再度上昇するといったイオン循環も提唱されている。

5. 塩化ナトリウム13水和物($NaCl \cdot 13H_2O$)

塩化ナトリウム(NaCl)は数ある中で最も身近な塩といえ、海水中の溶質や岩塩(*Halite*)として自然界に存在し、生命活動にも大きく関わっている。塩化カリウム同様に

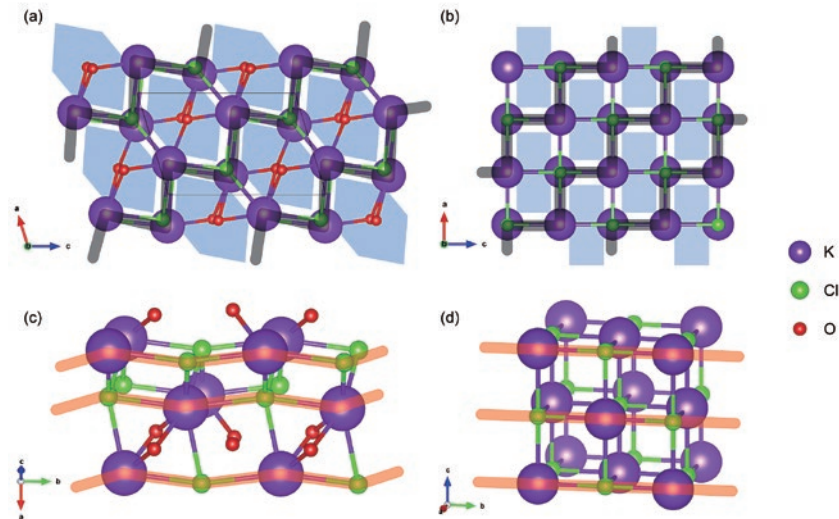


図4：(a) 塩化カリウム1水和物と(b) 無水塩化カリウム (B1相)の**b**軸から見た構造比較。(c) 水和物と(d) 無水塩の鳥瞰図。水素は比較の簡便化のため省略。黒線は**b**軸にほぼ垂直な面内で3.2 Å以下のK—Cl距離でつながるKCl鎖を、赤線は**b**軸方向につながるKCl鎖を、青掛け部分は水和物中で水分子が位置する**b**軸方向に広がる空隙をそれぞれ表している。CC-BY 4.0 (Yamashita, Komatsu, and Kagi, 2022)に加筆。

Figure 4: Structural comparison between KCl·H₂O and the B1 phase of KCl. (a) KCl·H₂O viewed along the *b* axis. (b) KCl viewed along the *b* axis. Bird views for (c) KCl·H₂O and (d) KCl. H atoms of water molecules are not shown for clarity. Black lines indicate K—Cl chains with K—Cl distances shorter than 3.2 Å almost perpendicular to the *b* axis. Red lines show K—Cl chains along the *b* axis. The blue shaded areas represent a space elongating along the *b* axis of KCl·H₂O, where water molecules are located. (Adapted from (Yamashita, Komatsu, and Kagi, 2022); CC-BY 4.0)

水和物を形成しづらいことが知られており、常圧条件下では0 °C以下の低温条件下で結晶化する二水和物 (*Hydrohalite*) のみが存在する。そうした常圧下での傾向に反して、高圧下では8.5水和物と13水和物が結晶化する (Journaux et al., 2023)。その高い水数から超水和物 (*hyperhydrate*) と呼ばれ、氷天体内部などの自然界に存在しうる”塩氷”として注目を集めている。

こうした超水和物中では塩化マグネシウム10水和物でも見られたように構造中に水分子が水素結合によるネットワークを形成している。中でも13水和物の水素結合ネットワークには、近い圧力領域 (1–2 GPa) で安定な氷VIとの類似性が単結晶中性子回折から明らかになった (Yamashita et al., 2023)。例えば、13水和物中の水素結合構造には結晶学的な対称性の他にトポロジ的な擬対称性が存在し、その水分子六量体的な単位構造は氷VIに見られるものと一致する (図5)。また、13水和物中には明瞭に水分子配向の無秩序性が見られ、これは氷の結晶多形の多くで共通する特徴的な性質である。DFT計算からも異なる配向間のエネルギー差が高々 30 meV/NaCl·13H₂O 程度と小さく (Yamashita et al., 2023)、完全な秩序化が生じにくいという点で氷VI (Komatsu et al., 2016) との類似性も見ら

れた。こうした構造的、エネルギー的な知見から、この塩化ナトリウム13水和物は物理化学的な意味でも”塩氷”と呼ぶに値するものといえ、高圧水中への塩の取り込みにおける局所構造などとの関連性も関心を惹いている。

6. 総括

以上のように、新たな塩水和物がここ数年のうちに多数発見されている。今回紹介した塩化物以外にも MgSO₄·5H₂O の高圧相 (Wang et al., 2018) や CoSO₄·5H₂O (Zhao et al., 2022) など硫酸塩も多く研究されている。自然界では必然、単一の塩ではないため、多成分系での塩、水和物形成もイオン種の貯蔵や輸送の観点から地球惑星学的な観点でも興味深い。水素結合ネットワークはその構造的な柔軟性が特徴だが、イオン種の置換はネットワーク構造そのものも変化させる。例えば、イオン半径の異なるハロゲン化マグネシウム塩 (MgI₂やMgBr₂) では陰イオンによって似通っているが若干異なる構造が見られる (Hennings et al., 2013)。逆に水和物ではないが、ほぼ異なるイオンに置換されていても結晶化の過程によって元の構造骨格を保つ炭酸カルシウム (*calcite*) の例 (Saito et al.,

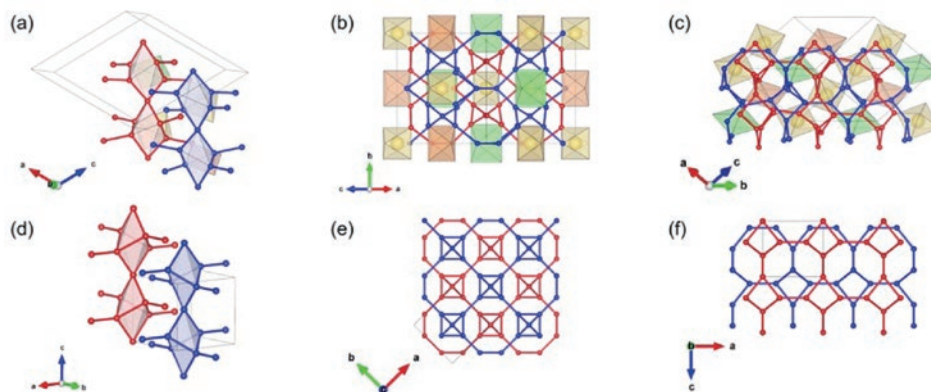


図5：(a) — (c) 塩化ナトリウム13水和物と (d) — (f) 氷VIとの水素結合ネットワーク構造比較。2つの独立したネットワークはそれぞれ青と赤の線で描かれている。(a)と(c)において、水分子六量体的構造単位は色掛けで強調されている。水素を含む一部の原子は比較の簡便化のため省略。(Yamashita et al., 2023)より転載。

Figure 5: Comparison of hydrogen-bond networks in NaCl·13H₂O between mirror planes (a)–(c) and pure ice VI (d)–(f). Two independent networks are shown by blue or red lines. Hexameric units in (a) and (b) are shaded as a guide for the eyes. In (a)–(c), some atoms in octahedral structural units on mirror planes are not shown for simplicity. Reprint from (Yamashita et al., 2023)

2020)もある。一見調べつくされた単純な系にも思えるが、いまだに高圧下での塩—水系には、まだまだ研究する余地があるようだ。

謝辞

本稿は東京大学地殻化学実験施設およびインスブルック大在籍中の研究成果を基にしており、筆者の博士課程における研究指導から、鍵先生、小松先生には長きにわたり様々な形でお世話になりました。心より感謝申し上げます。研究における装置開発、実験、及び解析や論文執筆にあたって協力いただいた共同研究者ならびに東大理学部試作室の大塚 茂巳氏、下澤東吾氏らにも、この場を借りて感謝申し上げます。本稿で紹介した研究の一部はKEK実験課題（課題番号 2020G635）およびJ-PARC MLF 実験課題（課題番号 2018A0125, 2018I0011, 2013B0105, 2021B0059）の成果によるものである。研究遂行にあたってJSPS科研費（18H05224, 18H01936, 19GS0205, 20103001, 25870182, 26246039, and 21K18154）、東北大学GIMRT共同研究 20K0085、および愛媛大学PRIUS共同利用/研究、並びにJSPS海外特別研究員と東京大学リーディング大学院MERITの支援を受けた。また、本稿中の結晶構造モデルはVESTAプログラムによって描画された (Momma and Izumi, 2011)。

参考文献

- Becke, A. D. (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652.
- Becke, A. D., and Johnson, E. R. (2005) A density-functional model of the dispersion interaction, *J. Chem. Phys.* **123**, 154101.
- Becke, A. D., and Johnson, E. R. (2007) Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction revisited, *J. Chem. Phys.* **127**, 154108.
- Binns, J., Kamenev, K. V., McIntyre, G. J., Moggach, S. A., and Parsons, S. (2016) Use of a miniature diamond-anvil cell in high-pressure single-crystal neutron Laue diffraction, *IUCrJ* **3**, 168–179.
- Dubrovinsky, L. S., Dubrovinskaia, N., Prakapenka, V. B., and Abakumov, A. M. (2012) Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar, *Nat. Commun.* **3**, 1163–1167.
- Frank, M. R., Runge, C. E., Scott, H. P., Maglio, S. J., Olson, J., Prakapenka, V. B., and Shen, G. (2006) Experimental study of the NaCl–H₂O system up to 28GPa: Implications for ice-rich planetary bodies, *Phys. Earth Planet. Inter.* **155**, 152–162.
- Frank, M. R., Scott, H. P., Aarestad, E., and Prakapenka, V. B. (2016) Potassium chloride-bearing ice VII and ice planet dynamics, *Geochim. Cosmochim. Acta* **174**, 156–166.

- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., and Krieg, H. (2010) A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104.
- Grimme, S., Ehrlich, S., and Goerigk, L. (2011) Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* **32**, 1456–1465.
- Grzechnik, A., Meven, M., and Friese, K. (2018) Single-crystal neutron diffraction in diamond anvil cells with hot neutrons, *J. Appl. Crystallogr.* **51**, 351–356.
- Haberl, B., Guthrie, M., and Boehler, R. (2023) Advancing neutron diffraction for accurate structural measurement of light elements at megabar pressures, *Sci. Rep.* **13**, 1–11.
- Hennings, E., Schmidt, H., and Voigt, W. (2013) Crystal structures of hydrates of simple inorganic salts. I. Water-rich magnesium halide hydrates $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgI}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr. C* **69**, 1292–1300.
- Irifune, T., Kurio, A., Sakamoto, S., Inoue, T., and Sumiya, H. (2003) Ultrahard polycrystalline diamond from graphite, *Nature* **421**, 599–600.
- Journaux, B., Daniel, I., Petitgirard, S., Cardon, H., Perrillat, J. P., Caracas, R., and Mezouar, M. (2017) Salt partitioning between water and high-pressure ices. Implication for the dynamics and habitability of icy moons and water-rich planetary bodies, *Earth Planet. Sci. Lett.* **463**, 36–47.
- Journaux, B., Pakhomova, A., Collings, I. E., Petitgirard, S., Boffa Ballaran, T., Brown, J. M., Vance, S. D., Chariton, S., Prakapenka, V. B., Huang, D., Ott, J., Glazyrin, K., Garbarino, G., Comboni, D., and Hanfland, M. (2023) On the identification of hyperhydrated sodium chloride hydrates, stable at icy moon conditions, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **120**, e2217125120.
- Klotz, S., Bove, L. E., Strässle, T., Hansen, T. C., and Saitta, A. M. (2009) The preparation and structure of salty ice VII under pressure, *Nat. Mater.* **8**, 405–409.
- Klotz, S., Komatsu, K., Pietrucci, F., Kagi, H., Ludl, A.-A., Machida, S., Hattori, T., Sano-Furukawa, A., and Bove, L. E. (2016) Ice VII from aqueous salt solutions: From a glass to a crystal with broken H-bonds, *Sci. Rep.* **6**, 32040.
- Komatsu, K., Moriyama, M., Koizumi, T., Nakayama, K., Kagi, H., Abe, J., and Harjo, S. (2013) Development of a new *P*–*T* controlling system for neutron-scattering experiments, *High Press. Res.* **33**, 208–213.
- Komatsu, K., Shinozaki, A., Machida, S., Matsubayashi, T., Watanabe, M., Kagi, H., Sano-Furukawa, A., and Hattori, T. (2015) Crystal structure of magnesium dichloride decahydrate determined by X-ray and neutron diffraction under high pressure, *Acta Crystallogr. B* **71**, 74–80.
- Komatsu, K., Noritake, F., Machida, S., Sano-Furukawa, A., Hattori, T., Yamane, R., and Kagi, H. (2016) Partially ordered state of ice XV, *Sci. Rep.* **6**, 28920.
- Komatsu, K. (2022) Neutrons meet ice polymorphs, *Crystallogr. Rev.* **28**, 224–297.
- Komatsu, K., Hattori, T., Klotz, S., Machida, S., Yamashita, K., Ito, H., Kobayashi, H., Irifune, T., Shinmei, T., Sano-Furukawa, A., and Kagi, H. (2024) Hydrogen bond symmetrisation in D_2O ice observed by neutron diffraction, *Nat. Commun.* **15**, 5100.
- Mantegazzi, D., Sanchez-Valle, C., and Driesner, T. (2013) Thermodynamic properties of aqueous NaCl solutions to 1073 K and 4.5 GPa, and implications for dehydration reactions in subducting slabs, *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 263–290.
- Massani, B., Loveday, J. S., Molaison, J. J., dos Santos, A. M., Wang, X. P., Daemen, L. L., Haberl, B., Boehler, R., and Guthrie, M. (2020) On single-crystal neutron-diffraction in DACs: quantitative structure refinement of light elements on SNAP and TOPAZ, *High Press. Res.* **40**, 339–357.
- Mishima, O. (2021) *Liquid-Phase Transition in Water*, Liquid-Phase Transition in Water Tokyo: Springer Japan.
- Momma, K., and Izumi, F. (2011) *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276.
- Muller, U. (2007) *Inorganic Structural Chemistry*, Inorganic Structural Chemistry Wiley.
- Oishi-Tomiyasu, R. (2013) Distribution rules of systematic absences on the Conway topograph and their application to powder auto-indexing, *Acta Crystallogr. A* **69**, 603–610.
- Osakabe, T., Kuwahara, K., Kawana, D., Iwasa, K., Kikuchi, D., Aoki, Y., Kohgi, M., and Sato, H. (2010) Pressure-induced antiferromagnetic order in filled skutterudite $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ studied by single-crystal high-pressure neutron diffraction, *J. Phys. Soc. Japan* **79**, 4–10.
- Otero-De-La-Roza, A., and Johnson, E. R. (2012) Van der Waals interactions in solids using the exchange-hole dipole moment model, *J. Chem. Phys.* **136**, <https://doi.org/10.1063/1.4705760>.
- Palatinus, L., and Chapuis, G. (2007) *SUPERFLIP* - A computer

- program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions, *J. Appl. Crystallogr.* **40**, 786–790.
- Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868.
- Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., and Burke, K. (2008) Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406.
- Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71.
- Saito, A., Kagi, H., Marugata, S., Komatsu, K., Enomoto, D., Maruyama, K., and Kawano, J. (2020) Incorporation of Incompatible Strontium and Barium Ions into Calcite (CaCO₃) through Amorphous Calcium Carbonate, *Minerals* **10**, 270.
- Sugimoto, K., Dinnebier, R. E., and Hanson, J. C. (2007) Structures of three dehydration products of bischofite from in situ synchrotron powder diffraction data (MgCl₂·nH₂O; n = 1, 2, 4), *Acta Crystallogr. B* **63**, 235–242.
- Wang, W., Fortes, A. D., Dobson, D. P., Howard, C. M., Bowles, J., Hughes, N. J., and Wood, I. G. (2018) Investigation of high-pressure planetary ices by cryo-recovery. II. High-pressure apparatus, examples and a new high-pressure phase of MgSO₄·5H₂O, *J. Appl. Crystallogr.* **51**, 692–705.
- Watanabe, M., Komatsu, K., Noritake, F., and Kagi, H. (2017) Structural incorporation of MgCl₂ into ice VII at room temperature, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 05FB03.
- Wei, X., Zhou, Q., Li, F., Zhang, C., Sun, F., Zhang, Z., Li, R., Yu, H., Yan, Y., Li, L., Liermann, H., Speziale, S., and Li, X. (2023) Novel High-Pressure Potassium Chloride Monohydrate and Its Implications for Water-Rich Planetary Bodies, *J. Geophys. Res. Planets* **128**, e2022JE007622.
- Yagi, T., Sakai, T., Kadobayashi, H., and Irifune, T. (2020) Review: high pressure generation techniques beyond the limit of conventional diamond anvils, *High Press. Res.* **40**, 148–161.
- Yamashita, K., Komatsu, K., Hattori, T., Machida, S., and Kagi, H. (2019) Crystal structure of a high-pressure phase of magnesium chloride hexahydrate determined by in-situ X-ray and neutron diffraction methods, *Acta Crystallogr. C* **75**, 1605–1612.
- Yamashita, K., Komatsu, K., Klotz, S., Fernández-Díaz, M. T., Fabelo, O., Irifune, T., Sugiyama, K., Kawamata, T., and Kagi, H. (2020) A nano-polycrystalline diamond anvil cell with bulk metallic glass cylinder for single-crystal neutron diffraction, *High Press. Res.* **40**, 88–95.
- Yamashita, K., Komatsu, K., Ohhara, T., Munakata, K., Irifune, T., Shinmei, T., Sugiyama, K., Kawamata, T., and Kagi, H. (2022) Improvement of nano-polycrystalline diamond anvil cells with Zr-based bulk metallic glass cylinder for higher pressures: application to Laue-TOF diffractometer, *High Press. Res.* **42**, 121–135.
- Yamashita, K., Komatsu, K., Klotz, S., Fabelo, O., Fernández-Díaz, M. T., Abe, J., Machida, S., Hattori, T., Irifune, T., Shinmei, T., Sugiyama, K., Kawamata, T., and Kagi, H. (2022) Atomic distribution and local structure in ice VII from in situ neutron diffraction, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **119**, e2208717119.
- Yamashita, K., Komatsu, K., and Kagi, H. (2022) Crystal structure of potassium chloride monohydrate: water intercalation into the B1 structure of KCl under high pressure, *Acta Crystallogr. C* **78**, 749–754.
- Yamashita, K., Nakayama, K., Komatsu, K., Ohhara, T., Munakata, K., Hattori, T., Sano-Furukawa, A., and Kagi, H. (2023) The hydrogen-bond network in sodium chloride tridecahydrate: analogy with ice VI, *Acta Crystallogr. B* **79**, 414–426.
- Yamashita, K., Komatsu, K., Hattori, T., Machida, S., and Kagi, H. (2024) Crystal structure and compressibility of magnesium chloride heptahydrate found under high pressure, *Acta Crystallogr. B* **80**, 695–705.
- Yokoyama, Y., Tokunaga, H., Yavari, A. R., Kawamata, T., Yamasaki, T., Fujita, K., Sugiyama, K., Liaw, P. K., and Inoue, A. (2011) Tough Hypoeutectic Zr-Based Bulk Metallic Glasses, *Metall. Mater. Trans. A* **42**, 1468–1475.
- Zhao, Z., Kagi, H., Komatsu, K., Yamashita, K., and Nakano, S. (2022) Pressure-induced phase transitions of cobalt sulfate hydrates and discovery of a new high-pressure phase, CoSO₄·5H₂O, *J. Solid State Chem.* **308**, 122904.

第4章

クラスレートハイドレート

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 Kawahara¹, Masakazu Matsumoto² and Hideki Tanaka²

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。

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。

$$\mu_c = \mu_c^0 + \Delta\mu_c \quad (1)$$

ゲストが単成分の場合、後者は以下のように展開される。

$$\Delta\mu_c = \sum_k \alpha_k \Delta\mu_k \quad (2)$$

$$\Delta\mu_k = -k_B T \ln(1 + \exp[\beta(\mu_g - f_k)]) \quad (3)$$

ただし、 $\alpha_k = N_k/N_w$ 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、

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
HS-I (sIV)	80	15	4	1/43
		12	6	3/40
		14	4	1/20
HS-III (sH)	34	15	4	1/20
		12*	5	5/34
		20	1	1/34

*2種類の構造がある。

$\beta = (k_B T)^{-1}$, 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 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の宿主格子(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, $\Delta\mu_c^{(TS-I)}$ 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 $(23/43)\Delta\mu_c^{(CS-I)} + (20/43)\Delta\mu_c^{(HS-I)}$ 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 $X = \Delta\mu_c^{(CS-I)} - \Delta\mu_c^{(HS-I)}$ と $Y = \Delta\mu_c^{(CS-II)} - \Delta\mu_c^{(HS-I)}$) 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 すなわち宿主格子の安定性のみ依存し, 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

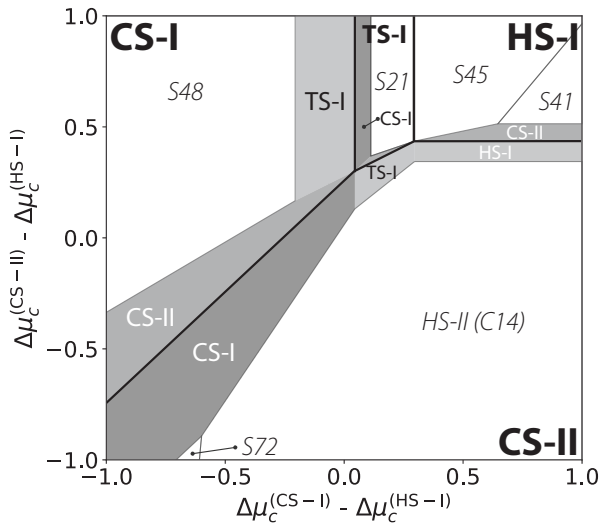


図1：一般化準安定相図。太字は安定相，それ以外は第二安定相（準安定相）を表す。実線は安定相間の共存線，グレーの領域は四基本構造（CS-I, CS-II, TS-I, HS-I）が第二安定相になる領域。S{n}はそれぞれStruct{n}を表す。

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た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 $(X, Y) = (\Delta\mu_c^{(CS-I)} - \Delta\mu_c^{(HS-I)}, \Delta\mu_c^{(CS-II)} - \Delta\mu_c^{(HS-I)})$ 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イヤーは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 parameter)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。

$$E \approx \sum_v P(v)w(v) \quad (4)$$

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, %			
		CS-I	CS-II	TS-I	HS-I
pqrs					
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 [†]	-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-II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, $-62 \sim -58$ 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

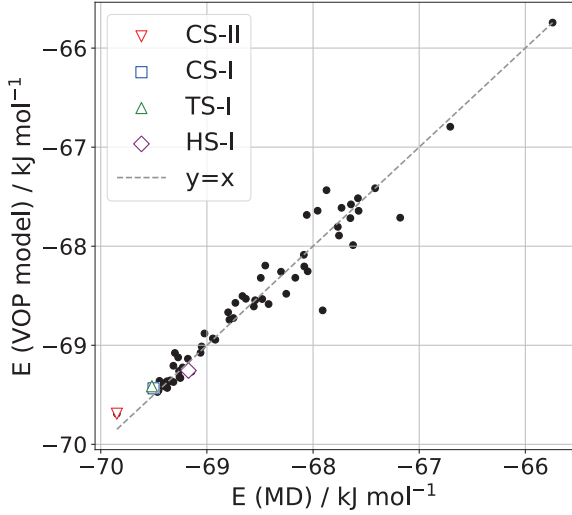


図3：分子動力学シミュレーションによって計算された、各結晶構造のポテンシャルエネルギーと、VOPモデルによる近似値の相関図。

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.

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。

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

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、

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

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、

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

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、 $x_k \approx 1$ と近似すると、(8)式は次のようになる (Matsumoto and Tanaka, 2022)。

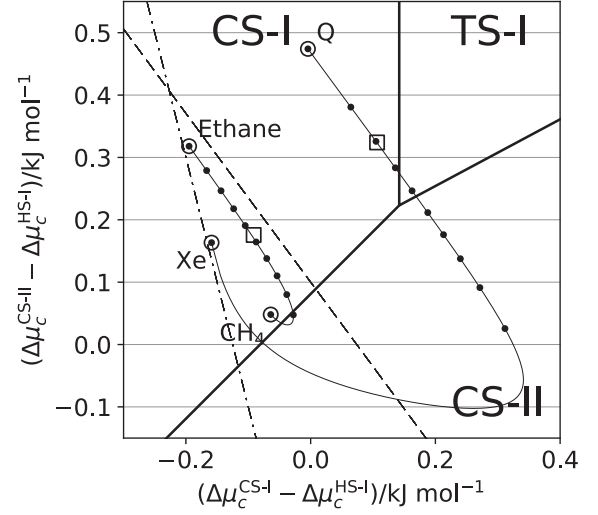


図4：一般化相図上のメタン、エタン、キセノン、仮想分子Qの相点。273.15 K、50気圧を丸で示す。エタンとQでは10気圧の点を四角で示す。全圧50気圧で2成分混合した場合の相点の軌跡を実細線で示し、その上に10%間隔で組成比を変えた場合の相点の位置を示す。破線と一点鎖線はそれぞれ勾配-23/17と-4の補助線。

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.

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

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

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

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。

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

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。

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

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。

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

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

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。

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

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、高压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割をエタンに置き換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。

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

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。

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

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

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

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。

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

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、

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

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、

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

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。大きなケージを選び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.
- Platteuw, 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.

ガスハイドレート生成時のゲストガス安定同位体分別

八久保 晶弘¹⁾, 水谷 優斗¹⁾

2025年8月31日受付, 2025年9月30日受理

ガスハイドレートが生成する際、結晶に取り込まれたガスと周囲環境のガスとの間にゲストの安定同位体分別が生じる。本稿では、安定同位体分別のゲスト依存性や温度・圧力依存性等について、これまで実験的に明らかにされてきた情報を網羅した。また、安定同位体分別とガスハイドレート平衡圧の関係や、ケージサイズ別にみた安定同位体分別について議論し、地球科学的な意義とその応用について解説する。

Isotopic fractionation of guest gas during formation of gas hydrates

Akihiro Hachikubo¹, Yuto Mizutani¹

During the formation process of gas hydrates, stable isotope fractionation occurs between the hydrate-bound and ambient gases. This paper comprehensively reviews experimentally demonstrated information regarding the effect of guest species, temperature, and pressure on stable isotope fractionation. Relationships between stable isotope fractionation and equilibrium pressure of gas hydrates, as well as stable isotope fractionation observed for different cage sizes, are discussed. Geoscientific significance and applications of stable isotope fractionation in gas hydrates are reviewed.

キーワード: ガスハイドレート, 安定同位体, 同位体分別, 結晶構造

Gas hydrate, Stable isotope, Isotopic fractionation, Crystallographic structure

1. はじめに

ガスハイドレートは水分子で構成されたカゴ状構造にゲスト分子を包接した、低温高压条件下で安定な結晶である。自然界では、主として炭化水素を包接した天然ガスハイドレート(いわゆるメタンハイドレート)が海底・湖底堆積物中や永久凍土中にあることが知られている。天然ガスハイドレートは将来のエネルギー資源として注目され、各国で研究開発が進められている。そして、温室効果ガスで

あるメタンを地球表層に大量に固定している観点から、地球環境変動における役割の解明が期待されている物質でもある。また、過去の大気を包接した空気ハイドレートが極地氷床中に存在している。古気候復元の観点から、氷床深部で水中に閉じ込められた気泡が空気ハイドレートに遷移する過程が、研究者の間で近年注目されている。

自然界で確認されているガスハイドレートの結晶構造については、I型、II型、H型の3種類がある。これらは、水分子のカゴ状構造(ケージ)で異なるサイズ・形状の組み

連絡先

八久保 晶弘

北見工業大学

〒090-8507 北見市公園町 165

Tel: 0157-26-9522 Fax: 0157-26-9534

Email: hachi@mail.kitami-it.ac.jp

1) 北見工業大学

Kitami Institute of Technology, Kitami, Japan

合わせて構成される。例えば、I型は12面体のS-cage (SC, 5^{12})と14面体のM-cage (MC, $5^{12}6^2$)、II型はS-cageと16面体のL-cage (LC, $5^{12}6^4$)のそれぞれ2種類のケージの組み合わせからなる。ケージの個数比 (SC:MC, ないしSC:LC) はI型が1:3, II型が2:1であり、小さいケージはI型よりII型の方が相対的に多い。H型では構成ケージの1/6の割合で20面体のU-cage (UC, $5^{12}6^8$)が存在し、イソペンタンやメチルシクロヘキサン等の大きなゲスト分子を包接することができる。これまでに報告されている、メタンを主成分とした天然ガスハイドレートの結晶構造の大半はI型であるが、プロパンやブタンを包接可能なII型がメキシコ湾 (Davidson et al., 1986) やマルマラ海 (Bourry et al., 2009) で報告され、H型はバンクーバー島沖 (Lu et al., 2007) で見つかった。なお、極地氷床中の空気ハイドレートはII型である (Hondoh et al., 1990)。

自然界に存在するこうしたガスハイドレートが、いつどのように生成したか、については情報が少なく、それを得る手段も限られている。例えば、 ^{14}C を用いる放射性炭素年代測定法は、天然ガスハイドレート中の炭化水素に適用可能である。ただし、わかるのはメタンの起源である有機物が生物として地球表層で生きていた年代であって、ガスハイドレート結晶の生成年代ではない。「少なくともその年代より後に結晶が生成した」ということがわかるだけである。これに対し、ガスや水の安定同位体比は、包接ガスそのものの起源推定や環境変動の解釈等に用いられてきた歴史がある。ガス起源推定のよりどころとなるのは、天然ガス分野で利用されてきた経験的なダイヤグラム (例えば Bernard et al., 1976; Whiticar, 1999; Milkov and Etiope, 2018) である。比較的浅層でメタン生成菌によって作られる微生物起源ガスでは、 ^{13}C の相対的に乏しいメタンが主成分であるのに対し、堆積層深部で地熱により有機物が分解して生成する熱分解起源ガスでは、エタンやプロパン等の割合が増加し、メタンは ^{13}C が相対的に多くなる。また、異なるガス起源同士の混合や熟成、堆積層中の移動過程等の考察にも応用できる。しかしながら、安定同位体比の絶対値をもってガス起源が決定できる、との考えは本質的に誤りである。例えば、メタンの安定同位体比から「地温の高い深層で有機物が熱分解してできた」と解釈しても、最初の有機物そのものの安定同位体比が「通常」と異なれば、解釈は変わるかもしれない。メタン安定同位体比を変化させる過程は複雑である。例えば、Whiticarダイヤグラム上でのメタン水素同位体比 ($\delta^2\text{H}$, 横軸) を用いた分類については多くの疑問が投げかけられている (Waldron et al., 1999; Yoshioka et al., 2008)。メタン炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) の値から、

かつては熱分解起源ガスと解釈されていたものの一部が、油の生物分解により発生した CO_2 をメタン生成菌が水素で還元して生成する、二次的微生物起源ガスであることがわかっていく (Milkov and Etiope, 2018)。

天然ガスハイドレート結晶の生成時、構成材料である水・ガスのアイソトポログ (同位体分子種) の違いに起因する、安定同位体分別が起きる。水の場合は、 H_2O よりも重い $^1\text{H}^2\text{HO}$ や H_2^{18}O が水蒸気から水へ、水から水へと濃縮されることはよく知られている。ハイドレート結晶を構成するホスト分子である水についても同様であり、I型のメタンハイドレートおよびII型のクリプトンハイドレート生成時のホスト安定同位体分別は、いずれの結晶構造でも水・氷間の安定同位体分別と同程度の分別係数である (Maekawa, 2004)。しかしながら、ゲストの安定同位体分別については、そもそも分別があるのか? 検出可能なのか? と約20年前には疑問視されていた。水素結合で構成されるホスト (水) 分子とは異なり、ゲスト分子はカゴに1個ずつ閉じ込められただけのように想像されるからである。

本稿では、北見工業大学のハイドレート研究室で20年近くにわたり継続実施された実験結果を中心に、ガスハイドレート生成時のゲスト分子に関する安定同位体分別を調べた研究についてレビューを行い、アイソトポログ間のガスハイドレート平衡圧差との関連、最近わかってきたケージサイズ毎の安定同位体分別に関する考察、およびゲスト安定同位体分別の応用について述べる。

2. 安定同位体比の表記法

本稿で取り扱う安定同位体比は、メタンの水素同位体比を例に挙げれば、 CH_4 に対する CH_3^3H の存在割合である。相変化に伴うその割合の変動は非常に小さいため、同位体地球化学では (1) 式による δ 値で表記する (例えば, Hoefs, 2021)。

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 10^3 \text{ [‰]} \quad (1)$$

R_{sample} と R_{standard} はそれぞれ試料と標準物質の安定同位体比である。水素同位体ではV-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water)、炭素同位体ではV-PDB (Vienna Peedee Belemnite)、窒素同位体では大気窒素が国際標準物質である。試料Bの安定同位体比に対する試料Aの安定同位体比の割合は、分別係数 α_{A-B} と定義される。平衡状態にある2相の間の安定同位体比の差は本来この分別係数で表記すべきだが、本稿では2相それぞれの δ 値の差を $\Delta\delta$ 値と表記し、ハイドレート結晶を取り巻く環境のガスの δ 値から包

接ガスの δ 値を差し引いたもの、と定義する。なお、試料A、Bそれぞれの δ 値である δ_A 、 δ_B との間には近似的に(2)式で表される関係があり、 α_{A-B} は $\Delta\delta$ 値から概ね推測可能である。

$$\delta_A - \delta_B \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \text{ [‰]} \quad (2)$$

3. ゲストガス安定同位体分別の実験

耐圧容器中にガスと水を封入してガスハイドレート結晶を生成し、結晶に取り込まれたガス(包接ガス)、および結晶に取り込まれなかったガス(残ガス)をそれぞれ適切に採取し、安定同位体分析を行うことにより、同位体分別の有無やその程度を求めることができる。我々の研究室では、比表面積の非常に大きな微粉末氷 ($> 350 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$)と目的のガスを耐圧容器内で接触させ、高純度の試料を生成する(例えば、Hachikubo et al., 2023c; 2024)。残ガスについては、実験温度におけるガスハイドレート平衡圧を下回らないように採取する。包接ガスにとってコンタミとなる残ガスは、ガスハイドレート結晶の回収前に完全に除去する必要があるものの、耐圧容器を開けるために大気圧まで残ガスを排出すれば、結晶は解離する。そこで、結晶試料を液体窒素等の寒剤で固定しながら、液化・凝華した残ガスを真空ラインで蒸発・昇華させて完全に分離し、包接ガスのみを得る方法が工夫されている。

実験では、包接ガス、残ガス、および初期ガス(ボンベガス)の3種類のガス試料と、安定同位体比が既知である標準ガスを加えた4試料をセットとして、連続フロー型同位体比質量分析計(CF-IRMS)にシリンジインジェクションで導入し、これらを5セット以上を測定することでそれぞれの安定同位体比を求めた。試料は混合ガス系の場合もあるため、目的のガスをその他の成分から完全に分離できる適切なキャピラリカラムを選択し、CF-IRMS本体に接続されている前処理装置のガスクロマトグラフでこれを使用した。

4. 純ガスハイドレートに関する実験結果

表1は、これまでに測定されたガスハイドレート生成時のゲストガス安定同位体分別の実験結果である。 $\Delta\delta$ 値は符号が正となるケースが多い、すなわちアイソロポログ同士のうち、軽いほうが相対的に結晶に包接されやすいものの、負となるケースも報告されている。まず、純ガス系(単一のゲストガス成分)について順に詳しく見ていくことにする。

ガスハイドレート生成時のゲストガス安定同位体分別

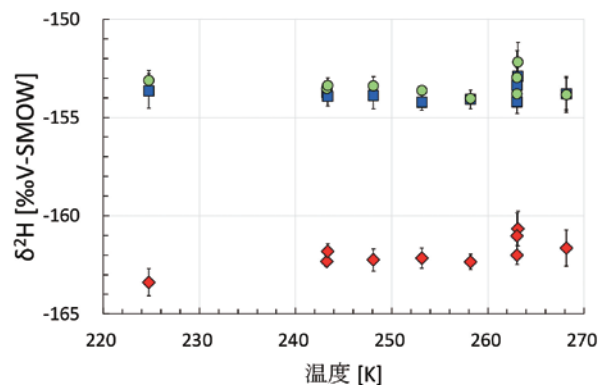


図1: メタンハイドレート生成時のゲスト水素同位体分別の温度依存性 (Hachikubo et al., 2023b)。赤のひし形は包接ガス、黄緑の丸は残ガス、青の四角は初期ガスを表す。温度範囲は224.8–268.2 K、圧力条件については約5 MPaのデータを選んでプロットしている。包接ガスの $\delta^2\text{H}$ が最も低く、メタンハイドレートは重いゲストである CH_3^3H を相対的に包接しにくいことがわかる。 $\Delta\delta^2\text{H}$ は7.8–10.3‰であり、温度の上昇とともにわずかに減少する(分別が小さくなる)傾向がある。なお、有限の体積の耐圧容器でバッチ式で試料を生成するため、結晶に $\delta^2\text{H}$ の低いガスが固定された分、残ガスの $\delta^2\text{H}$ は初期ガスよりもわずかに高くなっている。

について、初めて報告されたのはメタンハイドレートである(Hachikubo et al., 2007)。耐圧容器内でメタンハイドレートを人工的に生成し、包接ガス、残ガス、および初期ガスの3種類の安定同位体比が測定された。その結果、メタン水素同位体比に有意な差が見出され、包接ガスは残ガスよりも CH_3^3H が少なく、 $\Delta\delta$ 値は274.1 Kで $+4.8 \pm 0.4\%$ 、243.2 K ~ 265.2 Kで $+9.0 \pm 0.9\%$ だった。図1は氷点下温度で行われた実験結果の一例である(Hachikubo et al., 2023b)。残ガスと初期ガスはほぼ同じ同位体比で約-154‰、包接ガスが約-162‰であることから、約8‰の差がある。この差は温度の上昇とともにわずかに減少しているものの、220–270 Kの温度範囲ではほぼ不変であり、ゲストガス安定同位体分別の温度依存性は小さいと言える。一方で、圧力依存性については図2に示すように、圧力増加に伴い $\Delta\delta$ 値が減少する結果が報告されている(Hachikubo et al., 2023b)。なお、メタン炭素同位体比については有意な差がみられず、その後の報告(Luzi et al., 2011; Lapham et al., 2012)でも同様である。

エタンハイドレートは、生成圧力が数MPaのオーダーであれば、構造I型のMCのみに包接される。水素同位体比に関する $\Delta\delta$ 値は $+1.1 \pm 0.7\%$ であり、その差はわずかではあるが、メタンと同様に軽いゲストを包接しやすい。一方で、構造II型のLCのみに包接されるプロパン、イソブタンの $\Delta\delta$ 値はそれぞれ、 $+4.4 \pm 1.0\%$ と $+1.2 \pm 0.6\%$ であり、炭素数

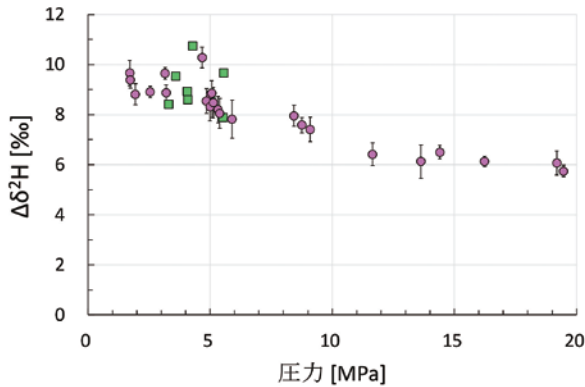


図2: メタンハイドレート生成時のゲスト水素同位体分別の圧力依存性. 緑の四角はHachikubo et al. (2007) によるデータで, 温度範囲は243.7–265.2 K, 圧力範囲は3.31–5.56 MPa, ピンクの丸はHachikubo et al. (2023b) によるデータで, 温度範囲は224.2–268.2 K, 圧力範囲は1.71–19.47 MPa. 氷点下の広い温度範囲で, $\Delta\delta^2\text{H}$ は5 MPa以下の低圧では8–10%であるが, 圧力の増加とともに $\Delta\delta^2\text{H}$ は減少し, 20 MPaで約6%に達する, 明瞭な圧力依存性がみられる.

が多くなると分別は小さくなる, とは一概に言えないことがわかる. なお, エタンの炭素同位体分別については, メタンと同様に有意な分別はみられない (Hachikubo et al., 2007).

炭化水素以外のゲストに注目すると, CO_2 の炭素同位体分別については $\Delta\delta$ 値は+1%前後であることから (Luzi et al., 2011; Kimura et al., 2021), アルカンの水素同位体分別と同様, 軽いゲストを包接しやすい. 亜酸化窒素ハイドレートの窒素同位体分別についても, $\Delta\delta$ 値は正である. これに対し, 窒素ハイドレートの窒素同位体分別 (Hachikubo et al., 2023c), 一酸化炭素ハイドレートの炭素同位体分別 (水谷ほか, 2025) では $\Delta\delta$ 値が負である. つまり, $\Delta\delta$ 値は必ずしも正であるとは限らない. なお, 硫化水素ハイドレートの硫黄同位体分別については報告例 (Carvajal-Ortiz and Pratt, 2013) があるものの, $\Delta\delta$ 値の正負に関しては確かなことは言えない.

5. ゲストガス安定同位体分別とガスハイドレート平衡圧との関係

混合ガス系のハイドレート平衡圧は, それぞれの純ガス系のハイドレート平衡圧の間の値となり, 純ガス系で相対的に平衡圧の低い成分がハイドレート相に濃縮される. 残ガスと包接ガス両方のガス組成の測定例は少ないものの, 例えば窒素+ CO_2 系 (Kang et al., 2001) では CO_2 が,

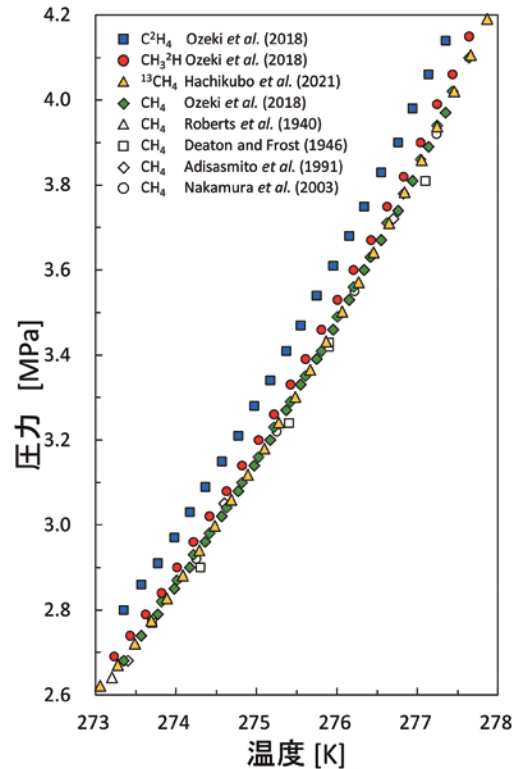


図3: メタンのアイソトポログを包接するハイドレートの平衡圧. 青い四角は C^2H_4 , 赤い丸は CH_3^2H , 緑のひし形は通常の CH_4 (Ozeki et al., 2018), 橙色の三角は $^{13}\text{CH}_4$ (Hachikubo et al., 2021). 白い三角, 四角, ひし形, 丸はそれぞれ, Roberts et al. (1940), Deaton and Frost (1946), Adisasmito et al. (1991), Nakamura et al. (2003) で, 全て通常の CH_4 , ハイドレート平衡圧は C^2H_4 が最も高く, 次に CH_3^2H , 通常の CH_4 , と並ぶ, $^{13}\text{CH}_4$ を包接するハイドレートの平衡圧は通常の CH_4 の平衡圧とほとんど差がない.

窒素+酸素系 (Takizawa et al., 2025) では酸素がそれぞれハイドレート相に濃縮されることがデータで示されている.

メタンを例にとると, 同じ「メタン」であってもアイソトポログ同士は質量数が異なるため, CH_3^2H と CH_4 の混合ガス系とみることができる. メタンの水素同位体分別の結果では, 包接ガスは残ガスよりも CH_3^2H が少なく, CH_4 を濃縮していることになる. このことから, CH_3^2H ハイドレートの平衡圧は CH_4 の平衡圧よりも高いことが予想される. CH_3^2H のほか, C^2H_4 , $^{13}\text{CH}_4$ をそれぞれ包接するハイドレート平衡圧を精密に測定した結果 (Ozeki et al., 2018; Hachikubo et al., 2021) を図3に示す. これらの中で平衡圧が最も高いのは C^2H_4 ハイドレートであり, その次に CH_3^2H ハイドレート, 最も低いのは通常の CH_4 ハイドレートとなる. すなわち, メタンハイドレートのゲスト水素同位体分別については, ハイドレート平衡圧の大小関係と調和していると言える. また, $^{13}\text{CH}_4$ ハイドレートの平衡圧は

通常のCH₄ハイドレートとほぼ同じであることから、メタンハイドレートのゲスト炭素同位体分別がない、との事実と一致している。

6. 混合ガス系における実験結果

あらゆるガスの組み合わせが考えられる混合ガス系では、その混合比により結晶構造が変わり、ケージサイズが変わるだけでなく、ケージ毎にゲストの棲み分けが起こる場合もある。中でも興味深いのはメタン+エタン系であり、メタンハイドレートとエタンハイドレートはいずれもI型であるものの、特定の混合比の範囲でII型となる (Subramanian et al., 2000a; 2000b)。ロシア・バイカル湖ではメタン+エタン系のI型とII型の共存が報告されており (Kida et al., 2006)、2019年までに報告された60ヶ所の天然ガスハイドレート採取地点のうち、実に8ヶ所でII型の存在が確認されている (Hachikubo et al., 2023a)。メタン+エタン系のエタン水素同位体分別に注目すると、I型の場合は $\Delta\delta$ 値が+1 ~ +2‰であるのに対し、II型では+8.8 ~ +12‰と相対的に大きいことが示された (松田ほか, 2018)。これらの傾向は、バイカル湖のKukuy K-2泥火山で報告されたII型のメタン+エタン系天然ガスハイドレートのエタン $\delta^2\text{H}$ が、共存するI型のそれより明らかに小さいことと符合する (Hachikubo et al., 2009)。また、同様の傾向はエタン+アルゴン系においても確認されている (松田ほか, 2019)。

最近、メタン+窒素系および窒素+酸素系で新しい知見が得られた (Takizawa et al., 2025)。図4は、 $\Delta\delta$ 値がガス組成によって変化することを示したグラフである。窒素ハイドレートの場合の窒素同位体分別に関する $\Delta\delta$ 値は -0.23 ± 0.04 ‰と負の値であり、¹⁴N₂に対して相対的に重い¹⁴N¹⁵Nがハイドレート相に濃縮されることを示唆する。混合ガス系では、メタンの割合が増加すると $\Delta\delta$ 値がさらに減少する一方、酸素の割合が増加すると逆に $\Delta\delta$ 値は増加し、ある組成で正の値に転じる。メタン+窒素系では、包接ガス中の窒素組成が8割以下のデータではI型であることがわかっており、またメタンがMCに、窒素がSCにそれぞれ包接されやすいことは、CSMHYDモデル (Sloan, 1998) の計算結果からも示唆される。これに対し、窒素+酸素系では南極氷床中の空気ハイドレートのラマン分光分析により、窒素はLCに、酸素はSCにそれぞれ包接されやすいことがわかっている (Ohno et al., 2007)。これらの結果は、「SCは¹⁴N¹⁵Nを濃縮し、LCは¹⁴N₂を濃縮する」と考えれば、統一的な説明が可能となる。

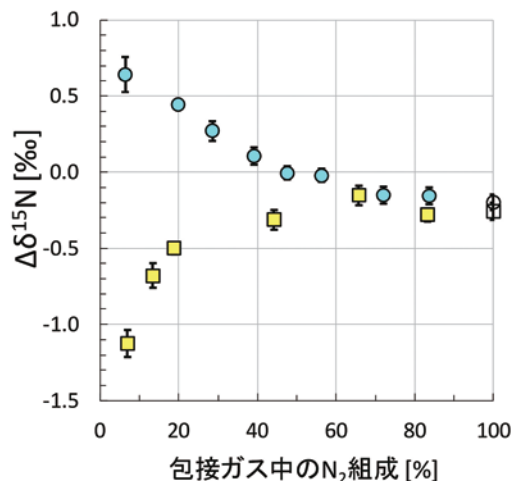


図4: $\Delta\delta^{15}\text{N}$ の窒素組成依存性 (Takizawa et al., 2025)。水色の丸は窒素+酸素系 (268 K)、黄色の四角はメタン+窒素系 (268 K)、白色の丸と四角は純窒素ハイドレートで、それぞれ268 Kと263 Kでの値 (Hachikubo et al., 2023c)。純窒素ハイドレートでは $\Delta\delta^{15}\text{N}$ が約-0.2‰であるのに対し、窒素+酸素系では窒素組成が減少するにつれて $\Delta\delta^{15}\text{N}$ は増加し、符号が反転して+0.6‰以上に達した。一方、メタン+窒素系では窒素組成が減少するにつれて $\Delta\delta^{15}\text{N}$ は減少し、-1.2‰以下に達した。

7. ゲスト分子をSCのみに包接させた安定同位体分別実験

ゲストガス安定同位体分別は、ハイドレート結晶構造を構成するケージのサイズ毎に異なるのではないかと考えた。前述の混合ガス系での実験結果から浮上した。しかしながら、混合ガス系ではI型のMCとSC、ないしII型のLCとSCに複数種類のゲストを完全に棲み分けさせることは困難である。そこで、テトラヒドロフラン (THF) に代表される、II型のLCを完全に占有できるゲストを利用して、目的のゲストをSCのみに包接させる実験を行った (水谷ほか, 2024a; 2024b; 2025)。LCを埋めるゲストとしては、THFのほか、テトラヒドロピラン (THP)、1,3-ジオキソラン (1,3-DIOX) が用いられた。

水谷ほか (2024a) では、THF等にメタンを加えた実験結果を整理し、THF等との混合系では、メタン水素同位体分別の $\Delta\delta$ 値が273 Kで $+3.1 \pm 0.4$ ‰だった。この値はすなわち、II型のSCのみに包接させた場合の $\Delta\delta$ 値ということになる。同温度でのメタンハイドレートの $\Delta\delta$ 値が $+8.0 \pm 0.4$ ‰であることから、 $\Delta\delta$ 値に明瞭な差がある。メタン+エタン系、およびメタン+プロパン系のメタン水素同位体分別の $\Delta\delta$ 値はそれぞれ、 $+3.7 \pm 1.1$ ‰および $+3.1 \pm 1.0$ ‰である (表1)。メタン+THF等混合系と同様に $\Delta\delta$ 値が約+3‰程度であるのは、エタン・プロパンがMC・LCに包接され、メ

表1：各ゲストを包接したハイドレートの結晶構造，対象とするゲストの安定同位体比，生成温度・圧力条件，および包接するケージ種類毎の $\Delta\delta$ 値。naはデータなし。

ゲスト	結晶構造	対象ゲスト同位体比	温度 [K]	圧力 [MPa]	$\Delta\delta$ 値	包接ケージ	reference
純ガス系							
CH ₄	sI	CH ₄ δ^2 H	274.2	3.9 ~ 5.3	+4.8 ± 0.4	MC, SC	Hachikubo et al. (2007)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^2 H	243.7-265.2	3.3 ~ 5.9	+9.0 ± 0.9	MC, SC	Hachikubo et al. (2007)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^2 H	223.3-268.2	1.7 ~ 19.5	+5.7 ~ +10.3	MC, SC	Hachikubo et al. (2023b)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^2 H	273	na	+8.0 ± 0.4	MC, SC	水谷ほか (2024a)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^{13} C	243.7-274.2	3.3 ~ 5.9	0.0 ± 0.2	MC, SC	Hachikubo et al. (2007)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^{13} C	268	8	-0.1	MC, SC	Luzi et al. (2011)
CH ₄	sI	CH ₄ δ^{13} C	277	2.5	< 0.3	MC, SC	Lapham et al. (2012)
C ₂ H ₄	sI	C ₂ H ₄ δ^2 H	273	na	-3.6 ~ -0.5	MC	
C ₂ H ₆	sI	C ₂ H ₆ δ^2 H	274.2	0.6 ~ 2.4	+1.1 ± 0.7	MC	Hachikubo et al. (2007)
C ₂ H ₆	sI	C ₂ H ₆ δ^{13} C	274.2	0.6 ~ 2.4	0.0 ± 0.1	MC	Hachikubo et al. (2007)
C ₃ H ₈	sII	C ₃ H ₈ δ^2 H	273	na	+4.4 ± 1.0	LC	
iC ₄ H ₁₀	sII	iC ₄ H ₁₀ δ^2 H	273	na	+1.2 ± 0.6	LC	
CO ₂	sI	CO ₂ δ^{13} C	268	2.5 ~ 5	+0.7 ~ +1.1	MC, SC	Luzi et al. (2011)
CO ₂	sI	CO ₂ δ^{13} C	226-278	na	+1.0 ~ +1.5	MC, SC	Kimura et al. (2021)
CO ₂	sI	CO ₂ δ^{13} C	273	na	+1.1 ± 0.0	MC, SC	水谷ほか (2024b)
CO	sI	CO δ^{13} C	273	na	-0.20 ± 0.0	MC, SC	水谷ほか (2025)
N ₂	sII	N ₂ δ^{15} N	224.8-271.2	14.1 ~ 19.0	-0.23 ± 0.04	LC, SC	Hachikubo et al. (2023c)
N ₂ O	sI	N ₂ O δ^{15} N	273	1.2 ~ 2.6	+0.14 ~ +0.67	MC, SC	
H ₂ S	sI	H ₂ S δ^{34} S	248 ~ 280	0.035 ~ 0.23	-3.2 ~ +1.8	MC, SC	Carvajal-Ortiz&Pratt (2013)
混合ガス系							
CH ₄ +C ₂ H ₆	sI	CH ₄ δ^2 H	273	na	+3.7 ± 1.1	SC	
CH ₄ +C ₂ H ₆	sI	C ₂ H ₆ δ^2 H	273	na	+1 ~ +2	MC	松田ほか (2018)
CH ₄ +C ₂ H ₆	sII	C ₂ H ₆ δ^2 H	273	na	+8.8 ~ +12	LC	松田ほか (2018)
CH ₄ +C ₃ H ₈	sII	CH ₄ δ^2 H	273	na	+3.1 ± 1.0	SC	鎌田ほか (2020)
CH ₄ +C ₃ H ₈	sII	C ₃ H ₈ δ^2 H	273	na	+5.5 ± 1.3	LC	鎌田ほか (2020)
CH ₄ +Ar	sI	CH ₄ δ^2 H	273	na	+7 ~ +8	LC, SC	
CH ₄ +Ar	sII	CH ₄ δ^2 H	273	na	+6	LC, SC	
CH ₄ +N ₂	sI, sII	CH ₄ δ^2 H	263	7.4 ~ 14.5	+5.4 ~ +9.1	LC, MC, SC	Takizawa et al. (2025)
CH ₄ +N ₂	sI, sII	N ₂ δ^{15} N	263	7.4 ~ 14.5	-1.10 ~ -0.15	LC, MC, SC	Takizawa et al. (2025)
CH ₄ +THF 等	sII	CH ₄ δ^2 H	273	2.2	+3.1 ± 0.4	SC	水谷ほか (2024a)
CH ₄ +THF 等		CH ₄ δ^2 H	273	2.2	+9.2 ± 1.9	MC	水谷ほか (2024a)
C ₂ H ₆ +Ar	sI	C ₂ H ₆ δ^2 H	273	na	-3.0 ~ +0.6	MC	松田ほか (2019)
C ₂ H ₆ +Ar	sII	C ₂ H ₆ δ^2 H	273	na	+4.2 ~ +6.6	LC	松田ほか (2019)
CO ₂ +THF 等	sII	CO ₂ δ^{13} C	273	na	+0.4 ± 0.1	SC	水谷ほか (2024b)
CO ₂ +THF 等		CO ₂ δ^{13} C	273	na	+1.4 ± 0.3	MC	水谷ほか (2024b)
CO+THF 等	sII	CO δ^{13} C	273	na	-0.3 ± 0.1	SC	水谷ほか (2025)
CO+THF 等		CO δ^{13} C	273	na	-0.2 ± 0.2	MC	水谷ほか (2025)
N ₂ +O ₂	sII	N ₂ δ^{15} N	268.2	17.6 ~ 19.3	-0.15 ~ +0.64	LC, SC	Takizawa et al. (2025)

タンの大半がSCに包接された結果，とみることができる。したがって， $\Delta\delta$ 値に対するSCの寄与は約+3%ということになる。メタンハイドレートのケージ占有率(Hachikubo et al., 2024)を用いて，またI型・II型それぞれのSC（同じ12面体でも，前者は後者よりわずかにサイズが大きい）に関するアイソトポログの包接性が同等であると仮定して，I型のMCのみにメタンを包接させた場合の $\Delta\delta$ 値を推定すると，+9.2±1.9%となった。したがって，I型を構成するメタンハイドレートはMC，SCともにCH₃²Hを包接しにくいものの，その傾向はMCの方が大きいと考えられる。その他，THF等に二酸化炭素ないし一酸化炭素を加えた実験におい

て，それぞれのゲスト炭素同位体比を調べたところ，差は小さいものの，メタン水素同位体比と同様にMCに包接されるゲストの方が相対的に $\Delta\delta$ 値が大きいようである（水谷ほか，2024b; 2025）。

8. ケージに対するゲストのサイズ比と $\Delta\delta$ 値との関係

LC，MC，SCのケージサイズに対するゲスト分子の大きさの比(Sloan and Koh, 2008)を参考に， $\Delta\delta$ 値との関係について考察を試みる。図5は，表1の結果についてサイズ比

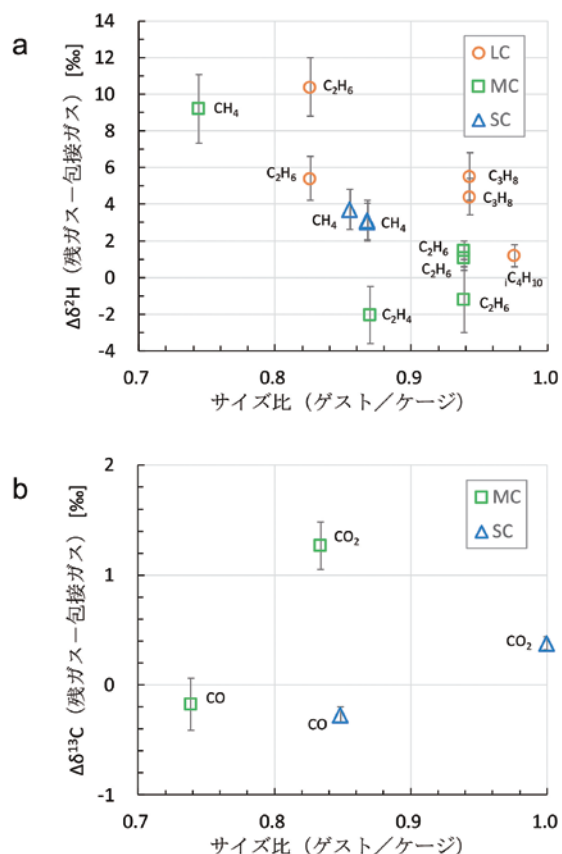


図5： $\Delta\delta$ 値をケージサイズに対するゲスト分子径の比に対してプロットしたグラフ。aは炭化水素の $\Delta\delta^2\text{H}$ 、bはCOおよびCO₂の $\Delta\delta^{13}\text{C}$ を表す。各ケージサイズとゲスト分子径の数値はSloan and Koh (2008)による。同一ゲストで比較すると、サイズ比が大きくなると $\Delta\delta$ 値が減少する。すなわち、ケージに対しゆるく包接される場合は軽いゲストが、きつく包接される場合は重いゲストが相対的に包接されやすい傾向がある。

(ゲスト/ケージ)と $\Delta\delta$ 値との関係を表したグラフである。メタンに注目すると、SCよりもMCのほうが「ゆるく」包接され、 $\Delta\delta$ 値は大きい。したがって、グラフ上では「右下がり」の関係となる。エタンについても同様で、MCよりもLCのほうが「ゆるく」包接され、 $\Delta\delta$ 値は大きい。同じサイズのケージ内で比較すると、LCに包接される炭化水素の $\Delta\delta$ 値は大きい順にエタン、プロパン、イソブタン、と並ぶ。いずれにせよ、ゲストのサイズが大きくなり、ケージのサイズに近づく、 $\Delta\delta$ 値は減少するように見える。一酸化炭素、二酸化炭素の $\Delta\delta$ 値についても、やや弱いものの同様の傾向がみられる。

9. ゲストガス安定同位体分別の応用と今後の展望

ゲストガス安定同位体分別に関する知見がどのように

応用されるのか、についてはまだ未知数の部分が多いものの、限定的ながら天然ガスハイドレートの生成過程に関する解釈に役立つ場合がある。本稿で紹介した安定同位体分別は同位体平衡状態におけるものであり、ガスとハイドレート結晶が長期間接触したまま維持されれば、その状態に達すると考えられる。海底下で常に堆積層深部から天然ガスが供給され、海底表層のハイドレート結晶と共存する状態では、環境のガスと包接ガスとの間には表1の $\Delta\delta$ 値で表される安定同位体比の差がみられるはずである。一方、ハイドレート結晶の生成によりガス供給路が閉塞し、堆積物間隙水中の溶存ガス濃度が低下することにより、結晶の解離が進む場合もありうる。前にも述べた、バイカル湖のメタン+エタン系天然ガスハイドレート(II型)は、湖底表層堆積物中でガス供給を絶たれたI型結晶が部分的に解離して、二次的に生成したものと考察されている(Poort et al., 2012)。このような場合、結晶が解離して環境に存在するガスと、解離しつつある結晶の包接ガスの安定同位体比は等しいため、 $\Delta\delta$ 値はゼロとなる。 $\Delta\delta$ 値が表1にあるような関係から外れていれば、結晶は現在の環境にあるガスによって維持されておらず、解離過程にあるか、あるいは環境のガスの安定同位体比が今まさに変化しつつある可能性が高い。このような、 $\Delta\delta$ 値を用いた考察は既に、バイカル湖やサハリン島北東沖で回収された天然ガスハイドレート結晶の生成過程の理解に役立てられている(Hachikubo et al., 2009; 2010)。

これまで紹介してきたように、最近の研究の進展によって、 $\Delta\delta$ 値はガス組成依存性や結晶構造依存性があることがわかってきた。例えば、天然ガスハイドレート中のメタン安定同位体分別については、I型とII型では $\Delta\delta$ 値が異なり、後者のほうが小さくなる。メタンを主成分とする天然ガスハイドレートでは、純粋なメタンハイドレートの $\Delta\delta$ 値が利用できるものの、熱分解起源ガスのプロパンやブタンを含むII型の場合は $\Delta\delta$ 値が異なることから、生成過程等の解釈に影響することになる。今後は、様々な天然ガス組成がメタンの $\Delta\delta$ 値に及ぼす影響を網羅的に調査する必要がある。

海底・湖底堆積物中や永久凍土中の炭化水素を主成分とした天然ガスハイドレートだけでなく、窒素・酸素・アルゴンを包接する極地氷床中の空気ハイドレート(Uchida et al., 2022)、沖縄トラフで報告されている熱水域でのCO₂ハイドレート(Sakai et al., 1990)、また冥王星の水地殻深部での存在が推定されるメタンや一酸化炭素を包接するハイドレート(Kamata et al., 2019)等、期待される応用例は多岐にわたる。宇宙探査機に搭載される質量分析計や分光

分析装置の将来の進展に大きく依存するところもあるものの、ガスハイドレートのゲストガス安定同位体分別に関する知見が役立つ将来に期待したい。

謝辞

北見工業大学ハイドレート研究室（土木開発工学科～社会環境工学科～地球環境工学科環境防災工学コース）で当時学生だった方々には、安定同位体比測定実験でお世話になりました。また、低温科学特集号「H₂Oを科学する（仮称）」に総説論文の執筆の機会を与えていただいた、北海道大学低温科学研究所の佐崎元氏、および北海道大学大学院工学研究院の内田努氏に、この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- Adisasmito, S., R. J. Frank, and E. D. Sloan (1991) Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 68–71. doi: 10.1021/jc00001a020
- Bernard, B. B., J. M. Brooks, and W. M. Sackett (1976) Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**(1), 48–54. doi: 10.1016/0012-821X(76)90095-9
- Bourry, C., B. Chazallon, J. L. Charlou, J. P. Donval, L. Ruffine, P. Henry, L. Geli, M. N. Çagatay, S. İnan, and M. Moreau (2009) Free gas and gas hydrates from the Sea of Marmara, Turkey. Chemical and structural characterization. *Chem. Geol.*, **264**(1–4), 197–206. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.03.007
- Carvajal-Ortiz, H., and L. M. Pratt (2013) Influences of salinity and temperature on the stable isotopic composition of methane and hydrogen sulfide trapped in pressure-vessel hydrates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **118**, 72–84. doi: 10.1016/j.gca.2013.05.013
- Davidson, D. W., S. K. Garg, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, and W. F. Lawson (1986) Laboratory analysis of a naturally occurring gas hydrate from sediment of the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**(4), 619–623. doi: 10.1016/0016-7037(86)90110-9
- Deaton, W. M. and E. M. Frost (1946) Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines. *U.S. Bur. Mines Monogr.*, **8**, U.S. Bureau of Mines: Washington, DC.
- Hachikubo, A., T. Kosaka, M. Kida, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, N. Takahashi, and H. Shoji (2007) Isotopic fractionation of methane and ethane hydrates between gas and hydrate phases. *Geophys. Res. Lett.*, **34**(21), L21502. doi: 10.1029/2007GL030557
- Hachikubo, A., O. Khlystov, A. Manakov, M. Kida, A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, N. Takahashi, H. Shoji, G. Kalmychkov, and J. Poort (2009) Model of formation of double structure gas hydrates in Lake Baikal based on isotopic data. *Geophys. Res. Lett.*, **36**(18), L18504. doi: 10.1029/2009GL039805
- Hachikubo, A., A. Krylov, H. Sakagami, H. Minami, Y. Nunokawa, H. Shoji, T. Matveeva, Y. K. Jin, and A. Obzhirov (2010) Isotopic composition of gas hydrates in subsurface sediments from offshore Sakhalin Island, Sea of Okhotsk. *Geo-Mar. Lett.*, **30**(3/4), 313–319. doi: 10.1007/s00367-009-0178-y
- Hachikubo, A., G. Fuseya, Y. Kikuchi, and S. Takeya. (2021) Phase equilibrium of methane hydrate encapsulated isotopologue ¹³CH₄ and singly deuterated methane. *J. Chem. Eng. Data*, **66**(12), 4663–4669. doi: 10.1021/acs.jced.1c00653
- Hachikubo, A., H. Minami, H. Sakagami, S. Yamashita, A. Krylov, G. Kalmychkov, J. Poort, M. De Batist, A. Manakov, and O. Khlystov (2023a) Characteristics and varieties of gases enclathrated in natural gas hydrates retrieved at Lake Baikal. *Sci. Rep.*, **13**, 4440. doi: 10.1038/s41598-023-31669-7
- Hachikubo, A., T. Nezu, K. Takizawa, and S. Takeya (2023b) Effect of pressure on hydrogen isotope fractionation in methane during methane hydrate formation at temperatures below the freezing point of water. *Methane*, **2**(2), 129–136. doi: 10.3390/methane2020010
- Hachikubo, A., K. Takizawa, and S. Takeya (2023c) Stable isotope fractionation of nitrogen between gas and hydrate phases. *J. Chem. Eng. Data*, **68**(3), 694–697. doi: 10.1021/acs.jced.2c00568
- Hachikubo, A., M. Kida, D. Yahagi, G. Fuseya, and S. Takeya (2024) Effect of temperature and pressure on the hydration number of methane hydrate. *Energy Fuels*, **38**(11), 9676–9682. doi: 10.1021/acs.energyfuels.4c01124
- Hoefs, J. (2021) Stable Isotope Geochemistry. 9th ed., Springer Nature Switzerland AG.
- Hondoh, T., H. Anzai, A. Goto, S. Mae, A. Higashi, and C. C. Langway Jr. (1990) The crystallographic structure of the natural air-hydrate in Greenland dye-3 deep ice core. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **8**, 17–24. doi: 10.1007/BF01131284

- 鎌田諒也, 長谷優之介, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2020) メタン・プロパン混合系におけるハイドレート生成時の安定同位体分別. 北海道の雪氷, **39**, 71–74.
- Kamata, S., F. Nimmo, Y. Sekine, K. Kuramoto, N. Noguchi, J. Kimura, and A. Tani (2019) Pluto's ocean is capped and insulated by gas hydrates. *Nat. Geosci.*, **12**, 407–410. doi: 10.1038/s41561-019-0369-8
- Kang, S.-P., H. Lee, C.-S. Lee, and W.-M. Sung (2001) Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilib.*, **185**(1–2), 101–109. doi: 10.1016/S0378-3812(01)00460-5
- Kida, M., O. Khlystov, T. Zemskaya, N. Takahashi, H. Minami, H. Sakagami, A. Krylov, A. Hachikubo, S. Yamashita, H. Shoji, J. Poort, and L. Naudts (2006) Coexistence of structure I and II gas hydrates in Lake Baikal suggesting gas sources from microbial and thermogenic origin. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L24603. doi: 10.1029/2006GL028296
- Kimura, H., G. Fuseya, S. Takeya, and A. Hachikubo (2021) Carbon isotope fractionation during the formation of CO₂ hydrate and equilibrium pressures of ¹²CO₂ and ¹³CO₂ hydrates. *Molecules*, **26**(14), 4215. doi: 10.3390/molecules26144215
- Lapham, L. L., R. M. Wilson, and J. P. Chanton (2012) Pressurized laboratory experiments show no stable carbon isotope fractionation of methane during gas hydrate dissolution and dissociation. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **26**(1), 32–36. doi: 10.1002/rcm.5290
- Lu, H., Y. Seo, J. Lee, I. Moudrakovski, J. A. Ripmeester, N. R. Chapman, R. B. Coffin, G. Gardner, and J. Pohlman (2007) Complex gas hydrate from the Cascadia margin. *Nature*, **445**, 303–306. doi:10.1038/nature05463
- Luzi, M., J. M. Schicks, and J. Erzinger (2011) Carbon isotopic fractionation of synthetic methane and carbon dioxide hydrates. *Proc. 7th Intl. Conf. Gas Hydrates (ICGH2011)*, Edinburgh, Scotland, UK, 17–21 July 2011.
- Maekawa, T. (2004) Experimental study on isotopic fractionation in water during gas hydrate formation. *Geochem. J.*, **38**(2), 129–138. doi: 10.2343/geochemj.38.129
- 松田純平, 八久保晶弘, 小関貴弘, 竹谷敏 (2018) メタン・エタン系混合ガスハイドレートのエタン水素同位体分別の結晶構造依存性. 北海道の雪氷, **37**, 27–30.
- 松田純平, 八久保晶弘, 小関貴弘, 竹谷敏 (2019) 結晶構造II型の混合ガスハイドレート生成時のエタン水素同位体分別. 北海道の雪氷, **38**, 35–38.
- Milkov, A. V. and G. Etiope (2018) Revised genetic diagrams for natural gases based on a global dataset of >20,000 samples. *Org. Geochem.*, **125**, 109–120. doi: 10.1016/j.orggeochem.2018.09.002
- 水谷優斗, 滝澤楓, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2024a) メタンを包接するハイドレート生成時のメタン安定同位体分別に及ぼすケージサイズ効果. 北海道の雪氷, **43**, 79–82.
- 水谷優斗, 滝澤楓, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2024b) CO₂ハイドレート生成時のゲスト炭素同位体分別に及ぼすケージサイズの影響. 第33回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 220–221. doi: 10.20550/jietaikaiyoushi.33.0_220
- 水谷優斗, 八久保晶弘, 竹谷敏 (2025) 一酸化炭素ハイドレート生成時のゲスト炭素同位体分別に及ぼすケージサイズ依存性. 第34回日本エネルギー学会大会講演要旨集, 40–41. doi: 10.20550/jietaikaiyoushi.34.0_40
- Nakamura, T., T. Makino, T. Sugahara, and K. Ohgaki (2003) Stability boundaries of gas hydrates helped by methane — structure-H hydrates of methylcyclohexane and *cis*-1,2-dimethylcyclohexane. *Chem. Eng. Sci.*, **58**(2), 269–273. doi: 10.1016/S0009-2509(02)00518-3
- Ohno, H., and T. Hondoh (2007) Micro-Raman study of air clathrate hydrates in polar ice from Dome Fuji, Antarctica. In *Physics and Chemistry of Ice*, Kuhs, W. F., ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 459–468.
- Ozeki, T., Y. Kikuchi, S. Takeya, and A. Hachikubo (2018) Phase equilibrium of isotopologue methane hydrates enclathrated CH₃D and CD₄. *J. Chem. Eng. Data*, **63**(6), 2266–2270. doi: 10.1021/acs.jced.8b00203
- Poort, J., O. M. Khlystov, L. Naudts, A. D. Duchkov, H. Shoji, S. Nishio, M. De Batist, A. Hachikubo, M. Kida, H. Minami, A. Y. Manakov, M. V. Kulikova, and A. A. Krylov (2012) Thermal anomalies associated with shallow gas hydrates in the K-2 mud volcano, Lake Baikal, *Geo-Mar. Lett.*, **32**(5–6), 407–417. doi: 10.1007/s00367-012-0292-0
- Roberts, O. L., E. R. Brownscombe, and L. S. Howe (1940) Constitution diagrams and composition of methane and ethane hydrates. *Oil Gas J.*, **39**, 37–43.
- Sakai, H., T. Gamo, E.-S. Kim, M. Tsutsumi, T. Tanaka, J. Ishibashi, H. Wakita, M. Yamano, and T. Oomori (1990) Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa Trough backarc basin. *Science*, **248**(4959), 1093–1096. doi: 10.1126/science.248.4959.1093
- Sloan, E. D., Jr. (1998) Clathrate hydrates of natural gases. 2nd ed., 705 pp., Marcel Dekker, New York, NY.

- Sloan, E. D., and C. A. Koh (2008) Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed., 721 pp., CRC Press, Boca Raton, FL.
- Subramanian, S., R. A. Kini, S. F. Dec, and E. D. Sloan Jr. (2000a) Evidence of structure II hydrate formation from methane + ethane mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **55**(11), 1981–1999. doi: 10.1016/S0009-2509(99)00389-9
- Subramanian, S., A. L. Ballard, R. A. Kini, S. F. Dec, and E. D. Sloan Jr. (2000b) Structural transitions in methane + ethane gas hydrates — part I: upper transition point and applications. *Chem. Eng. Sci.*, **55**(23), 5763–5771. doi: 10.1016/S0009-2509(00)00162-7
- Takizawa, K., A. Hachikubo, and S. Takeya (2025) Effect of oxygen and methane on stable isotope fractionation of nitrogen between gas and hydrate phases during formation of mixed-gas hydrates. *J. Chem. Eng. Data*, **70**(10), 4255–4262. doi: 10.1021/acs.jced.5c00365
- Uchida T, W. Shigeyama, I. Oyabu, K. Goto-Azuma, F. Nakazawa, T. Homma, K. Kawamura, D. Dahl-Jensen (2022) Discovery of argon in air-hydrate crystals in a deep ice core using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. *J. Glaciol.*, **68**(269), 547–556. doi: 10.1017/jog.2021.115
- Waldron, S., J. M. Lansdown, E. M. Scott, A. E. Fallick, and A. J. Hall (1999) The global influence of the hydrogen isotope composition of water on that of bacteriogenic methane from shallow freshwater environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**(15), 2237–2245. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00192-1
- Whiticar, M. J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.*, **161**(1–3), 291–314. doi: 10.1016/S0009-2541(99)00092-3
- Yoshioka, H., S. Sakata, and Y. Kamagata (2008) Hydrogen isotope fractionation by *Methanothermobacter thermoautotrophicus* in coculture and pure culture conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**(11), 2687–2694. doi: 10.1016/j.gca.2008.03.015

ガスハイドレートをを用いたガス貯蔵 — ガスハイドレートの自己保存現象からの新展開 —

竹谷 敏¹⁾

2025年9月3日受付, 2025年10月14日受理

氷点下温度でのガスハイドレートの分解は、分解によって放出される水分子の凝固により成長する氷膜により抑制されることから、自己保存と呼ばれている。このガスハイドレートの特性を用いたガス保存性や、自己保存に対する添加剤の影響、さらにはガス貯蔵に関する最近の研究の進展を紹介する。

Gas Storage Using Gas Hydrates — New Developments from the Self-Preservation Phenomenon of Gas Hydrates —

Satoshi Takeya¹

The decomposition of gas hydrates at sub-zero temperatures is suppressed by the growth of an ice film formed by the condensation of water molecules released during decomposition, a phenomenon termed self-preservation. This paper introduces gas storage properties utilizing this characteristic of gas hydrates, the effects of additives on self-preservation, and recent advances in gas storage research.

キーワード: クラスレートハイドレート, 二酸化炭素ハイドレート, 分解, 氷, メタンハイドレート
Clathrate hydrate, carbon dioxide hydrate, dissociation, ice, methane hydrate

1. はじめに

ガスハイドレート（クラスレート水和物）は包接化合物の一種で、水分子の水素結合ネットワークによって形成される多面体のかご型構造（ケージ）中に、メタンや二酸化炭素など（ゲスト）を包接する氷状の結晶である。メタンを主成分とする天然ガスを包接する天然ガスハイドレート（NGH）は、新たな天然ガス資源として注目されている。近年の気温上昇により、永久凍土中や海底下のNGHに包接されている天然ガスの大気放出による温暖化促進も危惧されている（Hassanpouryouzband et al., 2020）。本稿では、メタンを主成分としエタンやプロパンなどの炭化水素な

ど混合ガスを包接するガスハイドレートをNGH、メタンのみをゲストとして包接するガスハイドレートをメタンハイドレート（MH）、と総称する。ガスハイドレートを形成するゲストとしては、メタンや二酸化炭素の他にも200種類以上が知られ、標準状態で体積の100倍以上のガスを結晶中に包接している。ガスハイドレートは、一般に高压（～数MPa）条件下、もしくは大気圧下においては氷点下の低温環境で安定して存在する。その結晶構造は、I型（ $Pm3n$ ）、II型（ $Fd3m$ ）、H型（ $P6/mmm$ ）の3種類が知られており、水分子で形成される12面体（ $5^{12}, 4^3 5^6 6^3$ ）、14面体（ $5^{12} 6^2$ ）、16面体（ $5^{12} 6^4$ ）、20面体（ $5^{12} 6^8$ ）の多面体ケージの組合せにより構成されている（Ripmeester et al., 2022）。

連絡先
竹谷 敏
産業技術総合研究所 エネルギープロセス研究部門
〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1
Email: s.takeya@aist.go.jp

1) 産業技術総合研究所 エネルギープロセス研究部門
Energy Process Research Institute (EPRI), National Institute of
Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

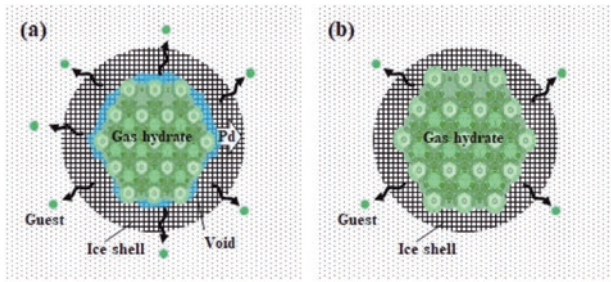


図1：ガスハイドレートの分解モデル

(a) 氷膜との間に空隙を介在するガスハイドレート、(b) 空隙を介在せずに氷膜で覆われたガスハイドレート。図中のPdは、ガスハイドレートの平衡圧力。

Fig.1: Gas Hydrate Decomposition Models

(a) Gas hydrate with a void between it and the ice film, (b) gas hydrate covered by an ice film without a void. Pd in the figure represents the equilibrium pressure of the gas hydrate.

NGHからの効率的なメタンの回収や、地球温暖化との因果関係の理解のため、ガスハイドレートの分解メカニズムの理解は重要である。その研究は古くから行われており、Handa (1986) により、氷点下温度でのキセノンおよびクリプトンハイドレートの分解時、氷の融点まで一部のハイドレートが保存されることが報告された。また、Hallbrucker and Mayer (1990) は、水蒸気蒸着法で生成したアモルファス氷から窒素、酸素、一酸化炭素、アルゴンハイドレートを生成した後、これらガスハイドレートの一部は氷の融点近傍まで残存することを見出した。さらに、Yakushev and Istomin (1992) は、塊状MHの氷融点直下温度での長期保存性に関するモデルとして、MH外表面の分解と氷膜形成によるMH分解抑制を考え、ガスハイドレートの自己保存 (self-preservation) と名付けた。その後、Takeyaほか (2001) は、MHの大気圧下で氷点下温度における氷膜の形成によるMHの分解速度の抑制が、氷膜中のメタンの拡散で律速されることを定量的に示した (図1 (a))。Sternほか (2001) は、氷融点直下の特定温度領域 (240~270 K) のみにおいて、MH安定圧力条件から大気圧まで急減圧するとMHの分解速度が極端に遅くなる”anomalous preservation”を見出した。自己保存というMHの分解特性を利用することにより、ペレット化したNGHによる液化天然ガス (LNG) に替わる天然ガス輸送が提案された (高沖, 2008)。

一方、自己保存現象の発現の有無は、ゲストの種類によることが示されている。昇温でのガスハイドレート分解において、MH以外にも窒素ハイドレートなど解離圧が比較的高い種類のガスハイドレートは、昇温過程での分解が特定の温度域 (~ 220 K) で抑制される。これに対し、メタン+エタン混合ガスハイドレートの分解実験を行う

と、メタン+エタン混合ガスハイドレートの平衡圧はMHよりも低く安定で分解しにくいはずであるにも関わらず、自己保存は発現しない (Stern et al, 2003)。また、プロパンハイドレートなど解離圧が比較的低い種類のガスハイドレートは、200 ~ 220 K程度の温度領域で一気に分解してしまう (Takeya and Ripmeester, 2008)。

一方、界面活性剤を含む水とメタン+エタン+プロパン混合ガスとで形成された塊状のNGHでは、金属表面に圧縮されNGH内部の空隙が最小化することで、268 Kにおいても高い自己保存性を示す (Zhang and Rogers, 2008)。また、253 Kの温度条件下で減圧により大気圧に取出し保存された数cm程の塊状サンプルのX線CTを用いた非破壊内部観察で、MHは100 μm 程度の厚さの氷層に覆われ (Takeya et al., 2011)、NGHは1 mm程度の厚い氷で覆われ (Takeya et al., 2012)、共に内部構造は保存されていた。このように、エタンやプロパンなど分解しやすいガスを包接するNGHにおいても、製造方法を最適化することにより、大気圧下での保存の可能性が示されている。ガスハイドレートの分解メカニズムの理解には、結晶の熱力学的な安定性、熱拡散やガスなどの物質拡散だけでなく、ゲストと水との相互作用や分解により生じる H_2O からの氷成長など、様々な要因を考慮しなければならないであろう。

ガスハイドレートの自己保存現象に関する研究の進展は、本誌にて二度の報告をおこなってきた (竹谷, 2005; 竹谷, 2013)。前回の報告の後の10年程の間に、プラントで製造されたNGHペレットでの保存性の実証研究や、ガスハイドレートを用いた新たなガス保存に関する技術も多く報告されている (Veluswamy et al., 2018; Ravichandran et al., 2024; Zhu, et al., 2025)。本稿においては、氷点下温度において出現するガスハイドレートの保存現象や添加剤の影響、さらにはガス貯蔵に関する最近の研究の進展を紹介する。

2. NGHペレットの自己保存

NGHの天然ガス輸送・貯蔵媒体として利用は、輸送の効率化やさらなるエネルギー需要に対応するものと期待されている。NGHを産業用途に活用するためには、NGHペレットの製造技術と貯蔵システムの確立が必要である。

NGHペレットの製造技術として、スラリー形成反応器、脱水機、成形ロール、冷却・減圧用ドラムを備えた装置により実現されている。278 Kおよび5.5 MPaの天然ガス条件下、水と天然ガスを反応器に継続的に供給してNGHスラリーを生成する。スラリーを機械的に圧搾し、水分を

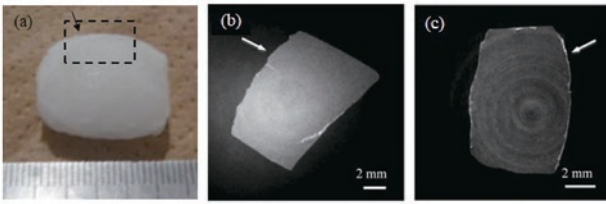


図2：NGHペレットとそのX線CT断面画像

(a) NGHペレットの全体像、(b) 製造直後に83 Kまで冷却したペレット断面像、(c) 253 Kの大気圧下で93日間保存後のペレット断面像。X線CT像中の白色部分が氷、灰色部分がNGHである。X線CT測定のためにNGHペレット試料は点線のところから切り出して小さく整形しており、ペレット試料のもともとの外表面を矢印で示されている。ここで、画像内のリング状パターンはX線CT撮影によるアーティファクトである。文献Mimachi et al. (2015)を改変。

Fig.2: NGH Pellets and Their X-ray CT Cross-sectional Images
(a) Overall view of NGH pellets, (b) pellet cross-section immediately after cooling to 83 K during manufacturing, (c) pellet cross-section after 93 days of storage at 253 K under atmospheric pressure. White areas in the X-ray CT images represent ice, while gray areas represent NGH. For X-ray CT measurement, the NGH pellet sample was cut from the dotted line and shaped into a small form, with the original outer surface of the pellet sample indicated by arrows. The ring-like patterns in the image are artifacts from the X-ray CT imaging process. Modified from Mimachi et al. (2015).

除去することでNGHハイドレート比率を40-60%まで増加させ、さらに回転ドラムを備えた成形工程に供給しハイドレート比率80-90%に調整する。次に、 $25 \times 20 \times 16$ mmのピロー型NGHペレットに成形する。その後、温度変化により圧力 (1 MPa未満) をわずかに低下させながら253 Kまで冷却、最後に圧力を0.1 MPa/分未満の一定速度で大気圧まで解放する。

このように作成したNGHペレット (図2 (a)) は、試料中の天然ガス量の計測から、253 Kの大気圧下で3ヶ月以上保存をした後も、試料中に天然ガスを貯蔵している。X線CT測定による非破壊内部観察を行うと、図2 (b) に示される製造直後では、図中の矢印で示されるNGHペレットの試料表面には、X線CT測定の空間分解能 ($\sim 30 \mu\text{m}$) 程度のごく薄い氷膜 (白色) がNGH (灰色) 表面に見られる。図2 (c) は253 Kの大気圧下で3ヶ月保存した後の試料で、ペレット表面の氷膜は全体的に厚くなっているものの、ペレット内でのNGH分解による氷への変化やクラック発生などの変化は見られない (Mimachi et al., 2015)。このようにNGHペレットを用いたガス貯蔵システムが可能である。また、ガスハイドレートの自己保存現象に関し、マクロスケールでのモデルの検証にも繋がっている。

NGHペレットが、添加物なしで卓越した保存性を示した点は、注目に値する。NGHペレットを使用して天然ガ

スを貯蔵するには、家庭用冷凍庫と同等の能力を持つ一般的な冷凍庫があれば十分となった。貯蔵中にNGHペレットから天然ガスがほとんど発生しないため、必要な圧力耐性構造が低減され、容器やタンクのコスト削減の可能性がある。

3. ガスハイドレートの自己保存に及ぼす塩の影響

電解質や界面活性剤などの添加物を含むガスハイドレートの特性は、添加物の種類に大きく影響される。例えば、海水の主要成分のNaClは、ガスハイドレートの生成阻害剤として知られているが、そのガスハイドレート分解への影響についてはほとんど調べられてこなかった。NaCl水溶液からMHペレットを形成すると、結晶化とその後の脱水による脱塩で、ペレット試料全体でのNaCl濃度は給水中の濃度よりも低くなる (Murayama et al., 2011)。電子顕微鏡観察の結果では、MHペレット試料中の微細構造は、NaClから構成される数 μm 程の層がMH粒子の周囲を取り囲んでいる (Mimachi et al., 2016)。同様の形態は、天然の海底で採取されたNGH試料でも報告され (Stern et al., 2014)、X線回折測定ではナトリウムクロライド二水和物 ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が検出されており、MHが成形される際に結晶粒界にNaClが凝集して結晶化したといえる。

NaCl, Na_2SO_4 , または MgCl_2 を含む水溶液からMHを生成すると、昇温にともなうMHの分解は、添加物に依存して分解速度の温度依存性が変化する (Sato et al., 2013)。海水中の塩分の約80%はNaClであるため、NaClに着目した研究が行われるようになってきている。NaCl水溶液から生成したMHペレットの場合、図3 (a) ~ (c) に示すように、濃度3 wt%のNaCl水溶液から生成したMHペレット (試料中の塩分濃度0.5 wt%) は、図2の純水から生成したNGHの場合と同様に253 Kでの7日間の保存後も自己保存性を示す。これに対し、濃度10 wt%のNaCl水溶液から生成したMHペレット (試料中の塩分濃度2.7 wt%) は、図3 (d) に示す初期状態から図3 (e) で示す253 Kでの7日間の保存後では、MH (灰色) から水 (白色) への分解が進行している。この分解反応は、ペレット表面だけでなく内部でも進行しており、NaCl水溶液から生成したMHペレットは自己保存性を示さない (Mimachi et al., 2016)。一方、この10wt% NaCl溶液から形成されたMHペレットの保存温度依存性として、5 K低い248 Kでは7日後でも約90%が保存される (Takeya et al., 2018)。 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の共晶温度は252 Kであり、253 Kでは融解してNaCl水溶液になることからMH周囲の氷形成によ

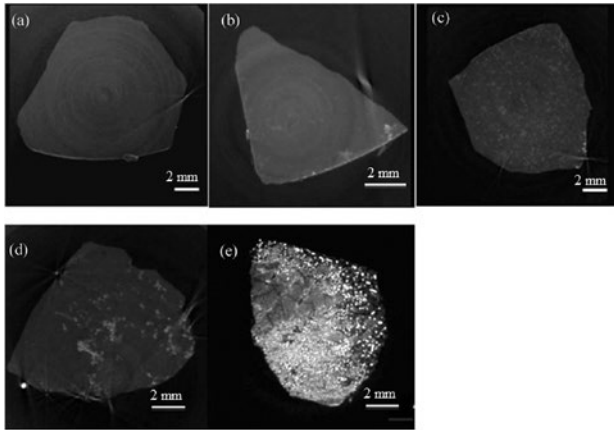


図3：NaCl水溶液から作成したMHペレット一部分のX線CT断面画像

(a) 生成直後の0.5wt% NaClを含むMH, (b) 253 Kの大気圧下で1日間保持した後のMH, (c) 253 Kの大気圧下で7日間保持した後のMH. 一方, (d) 生成直後の2.7wt% NaClを含むMH, (e) 253 Kの大気圧下で7日間保持した後のMH. 図中の灰色部分がNGH, 白色部分が氷である. (e) に示される2.7wt% NaClを含むMHペレットでは, 内部のほとんどが分解して氷に変化している. 文献Mimachi et al. (2016)より引用.

Fig.3: X-ray CT cross-sectional images of a portion of MH pellets prepared from NaCl aqueous solution

(a) MH containing 0.5 wt% NaCl immediately after formation, (b) after holding for 1 day at atmospheric pressure at 253 K, and (c) after holding for 7 days at atmospheric pressure at 253 K. Meanwhile, (d) MH containing 2.7 wt% NaCl immediately after formation and (e) after holding for 7 days at atmospheric pressure at 253 K. The gray regions in the figures represent NGH, and the white regions represent ice. In the MH pellet containing 2.7 wt% NaCl shown in (e), most of the interior has decomposed and transformed into ice. Adapted from Mimachi et al. (2016).

る自己保存現象は期待できないのに対し, 共晶温度より低温の248 KではNaCl·2H₂OがMHを取り囲むためMHが保存されたと考えられる. 分解するMHはCH₄とH₂OをNaCl水溶液に放出するため, ペレット中のNaCl水溶液がCH₄の拡散経路となり, さらなる解離を促進すると考えられる. 技術的には, ガスハイドレートのペレット化装置で適用される圧縮成形圧力を制御することで, 生成時にペレット内に残存するNaCl溶液の量を調整し, ペレット内の塩分濃度を変えることができる (Murayama et al., 2011). 例えば, ペレット化装置の圧力を増加させると, ペレットからより多くの過剰な水が絞り出され, ペレット内の塩分濃度が低下する. この方法の最適化により, 溶液の初期塩分濃度に関係なく, 253 KでMHペレットを保存することが可能になるかもしれない.

最近, 天然から採取されたNGH試料の回収後の保存について, マイクロX線CTを用いた分解過程のその場観察が行われた (Takeya et al., 2025). 大気圧下, 氷点下温度263 K

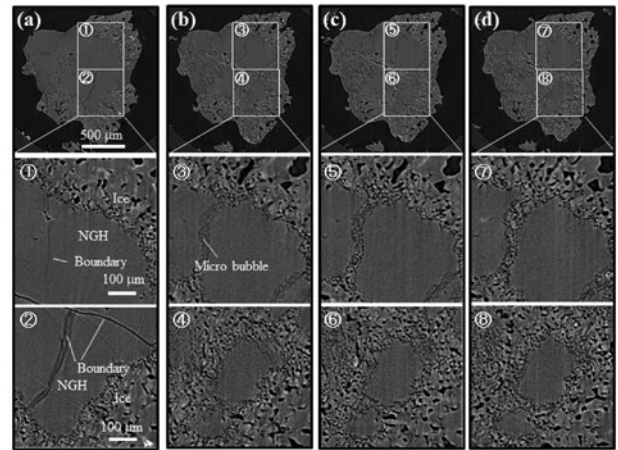


図4：天然のNGHの分解過程の進展

(a) 初期状態, (b) 263 Kまでの昇温1回 (5分) 後, (c) 263 Kまでの昇温2回 (5×2分) 後, (d) 263 Kまでの昇温3回 (5×3分) 後にNGHが安定な123 Kで測定したX線CT像. NGHは, NGHの粒界から優先的に分解する. 図中の白色部分が析出した塩, 灰色部分がNGH, 黒い部分が気泡である. 文献Takeya et al. (2025)を改変.

Fig.4: Progress of the Natural NGH Decomposition Process

(a) Initial state, (b) After one heating cycle to 263 K (5 min), (c) After two heating cycles to 263 K (5 × 2 min), (d) After three heating cycles to 263 K (5 × 3 min). X-ray CT images of NGH measured at a stable 123 K. NGH decomposes preferentially from its grain boundaries. The white areas in the figure represent precipitated salt, the gray areas represent NGH, and the black areas represent gas bubbles. Modified from Takeya et al. (2025).

における天然のNGHの分解は試料内で均一ではなく, 図4 (a) の①, ②に示されるようにNGH-NGH粒界から優先的に発生する. 図4 (b) の③, ④で示される小さな気泡 (黒色) が粒界に発生し, そのサイズと領域は図4 (c), (d) に示されるように時間とともに増加することから, 粒界の三次元的な伝播を考慮する必要がある. これとは対照的に, NGHの分解水の凍結により生成された氷層とNGHの境界では, NGHの分解が抑制されている. これは, NGH中には塩が含まれておらず, NGHの分解水により生成された氷層中の塩分濃度が低いことに起因すると考えられる.

NGHの自己保存を基盤とした天然ガスの貯蔵と輸送は広く研究されてきたが, この概念は純水の使用と組み合わせのみ検討されてきた. 今後は海水からNGHペレットを製造する可能性について検討することで, 沖合でのNGHペレット生産が実現できるかもしれない.

4. ガスハイドレートの液中保存

銀に薄い金コーティングを施した場合, 銀は融点以上に昇温しても融解せずに過熱状態が維持される (Daeges et

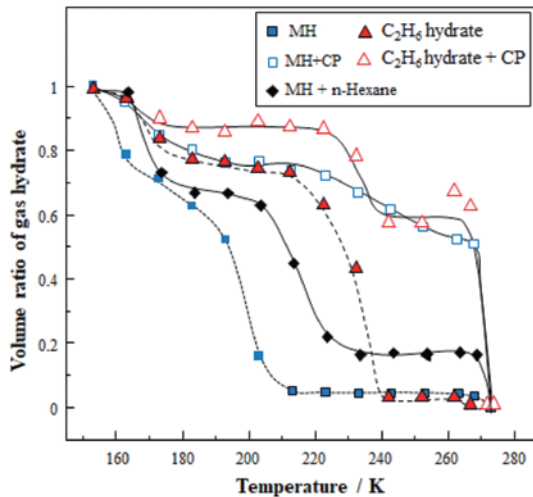


図5：温度上昇にともなうガスハイドレート率変化

粉末X線回折の昇温測定から求めたMHおよびエタンハイドレートの昇温にともなう体積減少率。文献Takeya et al. (2022)を改変。

Fig.5: Changes in gas hydrate content in samples with increasing temperature

Volume reduction rates of MH and ethane hydrate measured by powder X-ray diffraction during heating. Modified from Takeya et al. (2022).

al., 1986). 銀と金は同型合金系のため、この現象は銀と金の間に連続的で欠陥のない境界の形成に起因すると考えられている。もし、低融点のガスハイドレートに対し、その最外層を高融点のガスハイドレート膜で覆うことで、低融点ハイドレートが通常の融点で融解するのを防ぐことができれば、氷による自己保存よりも高温での保存が実現できるかもしれない。

MHと融点277.5 Kのテトラヒドロフラン (THF) ハイドレートの粉体試料をペレット化することにより、MHの氷点下温度における分解速度の抑制効果が示されている (Kida et al. 2011)。また、II型THFハイドレートをシクロペンタン (CP) 液体に浸けることで、THFハイドレートの外層を常圧下で融点280.8 KのII型シクロペンタン (CP) ハイドレートでコーティングでき、過熱状態でのTHFハイドレートを安定化できる (Sharifi et al. 2018)。

I型ガスハイドレート (メタン、エタン、および二酸化炭素ハイドレート) に対し、液体CP中に浸け結晶構造の異なるII型CPハイドレートでコーティングする方法の有効性が示された。図5に示されるように、MHの分解は全温度範囲で著しく抑制され、大気圧下の268 Kまでほぼ50%のハイドレートが保存されている (Takeya et al., 2022)。これに対し、従来の気相中では、MH (および二酸化炭素ハイドレート) は約200 Kで急速に分解が進行し、氷の融点 (約

273 K)直下の温度まで保存されるのはごく一部である。エタンハイドレートに関しても、CPハイドレートでのコーティングなしの場合、220 K付近で急激に分解が進むが、CPハイドレートでのコーティングを行うことにより、同温度域での分解が著しく抑制される。

上述の液中保存に収縮コアモデル (Takeya et al., 2001) を適用し、MH粒子が直径30 μmの球状粒子と仮定する場合、MHの分解率の実測値から268 Kでは約3 μmの厚さのII型CPハイドレート膜が形成されMHを保存していることになる。異なる結晶構造のハイドレート (I型、II型、H型)の界面での結合について、理論研究 (Nguyen et al. 2012; Pang et al., 2020)から、二つの異なるガスハイドレート構造の間に連続的な欠陥のない境界が形成されることが示されている。CPハイドレート膜の場合、15面体の5¹²6³ケージがこれら二つの相の間に存在すると、I型とII型ハイドレートの間に明確な界面は必要なくなる。上述の3 μmのCPハイドレート膜の厚さはそのような遷移には十分である。MHの自由表面はCPハイドレートの連続的な膜でコーティングされており、銀の金コーティングと同様に平衡条件の外でもMHの表面起因の分解を抑制しうるであろう。一般にMHは、平衡条件下でほぼすべての小さな5¹²ケージと大きな5¹²6²ケージがメタンで占有されているのに対し、II型CPハイドレートは大きな5¹²6⁴ケージのみがCPで占有され5¹²ケージは空になっている。このため、MHの初期分解で放出されるメタンは、CPハイドレート形成時に5¹²ケージにも取り込まれる。実際、MHをコーティングするCPハイドレート中にはメタンも取り込まれることが実験で示されているが (Takeya et al., 2022)、ケージ内に取り込まれたメタンはケージ間の分子拡散によりゆっくりと抜けていくと考えられる。

液体CP中での塊状のMHの保存状態は、X線CTでも可視化されている (図6)。263 Kにおける液体CP中のMHでは、外部表面のCPハイドレート層のコーティングは測定の空間分解能 (~ 30 μm) 以下の薄いものであり、外部形態をほぼ維持したままの状態が残っている。MHの部分的な分解によって放出されるH₂Oは、水とCPの不混和性により、MHとCP液体の境界でCPハイドレートを優先的に形成する。270 Kまで昇温すると、MHは外部表面の一部から内部へと分解、273 Kでは内部のさらなる分解が起こりCPハイドレートで構成されているであろう外殻のみが残り、273 K以上の温度の大気圧下でMHを保存することはできなかった。275 Kまで加熱するとMHサンプルは完全に分解し、X線CTによる測定は行えない。

液体CPの代わりに、水溶性が非常に低くガスハイドレー

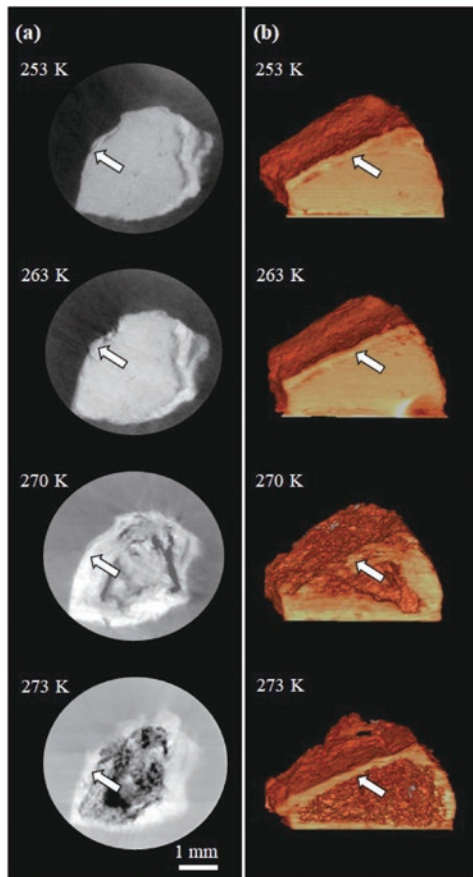


図6：CP中のMHのX線CT画像

(a) 253～273 Kで測定したMHの断面図。(b) 同一MHの3D画像。X線CT測定は150分ごとに実施。各図のCPハイドレート膜は矢印で示される。文献Takeya et al. (2022)より引用。

Fig.6: X-ray CT images of MH during CP

(a) Cross-sectional view of MH measured at 253–273 K. (b) 3D image of the same MH. X-ray CT measurements were performed every 150 minutes. CP hydrate films in each figure are indicated by arrows. Adapted from Takeya et al. (2022).

トを形成しない液体ノルマルヘキサンに浸けた場合にも、図5に示すようにMHの従来の自己保存を上回る高い保存性が示されている (Takeya et al., 2022)。これは、従来の自己保存と同じく氷膜生成によるものである。MHの部分的な分解によって放出される H_2O は、ノルマルヘキサンの水溶性が非常に小さいことにより、MHとノルマルヘキサン液体の境界のみで水を形成するであろう。界面が氷膜によってしっかりと覆われ結合されることにより、従来の自己保存よりもMHの表面誘発による分解が抑制されると考えられる (図1 (b))。もしMH-氷界面に欠陥が発生すると (図1 (a))、MHの分解によって放出されたメタンガスによって、欠陥内の圧力がMHの平衡圧 (例えば、273 Kで2.7 MPa) よりも高く保たれる場合のみ、大気圧下での自己保存現象は維持される。実際には、数 μm の厚さの薄い氷膜は、

そのような圧力差に耐えるには十分な強度を持たないため、氷膜で保存されるMHの割合は高温では減少するのであろう。

ガスハイドレートの液中保存のプロセスは、機械的プロセスなしで不安定なハイドレートを薄い安定したハイドレートの層で覆うことができる。このため、ガスハイドレートをを用いたガス貯蔵および輸送技術の可能性をより高めるであろう。一方で、界面や膜内における、欠陥や結晶粒界などのガス拡散に関与しうる微細構造に関する研究は、今後さらに必要である。このようなプロセスのメカニズムを理解するための実験的研究は、ガスハイドレートのより優れた安定性の達成に役立つであろう。

5. 今後の課題

本稿では、最近のガスハイドレートの自己保存性の研究に関する進展と、ガスハイドレートをを用いたガス貯蔵に関する新たな技術について紹介した。結晶安定性は、試料サイズや試料内部の不均一性などに依存するものの、これらの制御によりガスハイドレートの保存性を制御可能であることが明らかになった。今後、ガスハイドレートの製造方法の改良により、ガスハイドレートの保存性の向上が期待される。

一方で、ガスハイドレートの自己保存は、全てのガスハイドレートに普遍的なものではないこと、また、ガスハイドレートの分解にともなう氷の成長機構や、氷形成に対するゲスト分子のガス種依存性については、未解明のままである。これらの現象は、ガスハイドレート結晶の分解だけの問題ではなく、ゲスト分子と水分子との相互作用や氷の結晶成長機構とも密接に関係していると思われる。今後、実験と理論による総合的な現象の理解が、ガスハイドレートをを用いた新たなガス貯蔵・輸送技術の確立に繋がることを期待している。

謝辞

本稿で紹介した研究は、John A. Ripmeester氏 (National Research Council Canada)、三町博子氏 ((株) 三井E&S)、八久保晶弘氏 (北見工業大学)、室町実大氏 (産業技術総合研究所、現在：横浜国立大学)、と共同で行ったものである。放射光を用いたX線CT測定は、米山明男氏 (九州シンクロトロン光研究センター)、兵藤一行氏、平野馨一氏 (高エネルギー加速器研究機構)、と共同で行った。

参考文献

- Daeges, J., H. Gleiter, and J. H. Perepezko (1986) Superheating of metal crystals. *Phys. Lett. A*, **119**, 79-82.
- Hallbrucker, A. and E. Mayer (1990) Unexpectedly stable nitrogen, oxygen, carbon monoxide and argon clathrate hydrates from vapour-deposited amorphous solid water: an X-ray and two-step differential scanning calorimetry study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 3785-3792.
- Handa, Y.P. (1986) Calorimetric determinations of the compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of xenon and krypton. *J. Chem. Thermodynamics*, **18**, 891-902.
- Hassanpouryouzband, A. et al. (2020) Gas hydrates in sustainable chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 5225-5309.
- Kida, M. et al. (2011) Effective control of gas hydrate dissociation above the melting point of ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 18481-18484.
- Mimachi, H. et al. (2015) Effect of Long-Term Storage and Thermal History on the Gas Content of Natural Gas Hydrate Pellets under Ambient Pressure. *Energy Fuels* **29**, 4827-4834.
- Mimachi, H. et al. (2016) Dissociation behaviors of methane hydrate formed from NaCl solutions. *Fluid Phase Equilib.*, **413**, 22-27.
- Murayama, T., et al. (2011) Effects of guest gas on pelletizing performance of natural gas hydrate (NGH) pellets. *Proc. 7th Int. Conf. Gas Hydrates*, 181-186.
- Nguyen, A. H., L. C. Jacobson and V. Molinero (2012) Structure of the Clathrate/Solution Interface and Mechanism of Cross-Nucleation of Clathrate Hydrates. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19828-19838.
- Pang, J. et al. (2020) Methane–Ethane Mixture Hydrate in a Hydrate/Water/Hydrocarbon Three-Phase Coexistence System: Effect of Gas Concentration. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 16924-16937.
- Ravichandran, S. et al. (2024) Greenhouse gas (GHG) transport as solid natural gas (SNG) hydrate Pellets: Assessment of Self-Preservation & dissociation controls. *Fuel*, **357**, 129545.
- Ripmeester, J. A., S. Takeya and S. Alavi (2022) *Clathrate Hydrates: Molecular Science and Characterization*, Wiley, VCH GmbH, 141.
- Sato, H. et al. (2013) Self-preservation of methane hydrate revealed immediately below the eutectic temperature of the mother electrolyte solution. *Chem. Eng. Sci.*, **91**, 86-89.
- Sharifi, H. et al. (2018) Superheating Clathrate Hydrates for Anomalous Preservation. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 17019-17023.
- Stern, L.A. et al. (2001) Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1756-1762.
- Stern, L.A. et al. (2003) Temperature, pressure, and compositional effects on anomalous or “self” preservation of gas hydrates. *Can. J. Phys.*, **81**, 271-283.
- Stern, L. A. and T. D. Lorenson (2014) Grain-scale imaging and compositional characterization of cryo-preserved India NGHP 01 gas-hydrate-bearing cores. *Mar. Pet. Geol.* **58**, 206-222.
- 高沖達也 (2008) NGHによる天然ガス輸送技術. 石油技術協会誌, **73** 158.
- Takeya, S. et al. (2001) In situ X-ray diffraction measurements of the self-preservation effect of CH₄ hydrate. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9756-9759.
- 竹谷 敏 (2006) ガスハイドレートの自己保存効果に関する最近の研究. 低温科学 **64**, 231-236.
- Takeya, S. and J. A. Ripmeester (2008) Dissociation behavior of clathrate hydrates to ice and dependence on guest molecules. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 1276-1279.
- Takeya, S. et al. (2011) Nondestructive Imaging of Anomalous Preserved Methane Clathrate Hydrate by Phase Contrast X-ray Imaging. *J. Phys. Chem. C* **115**, 16193-16199.
- Takeya, S. et al. (2012) Anomalous preserved clathrate hydrate of natural gas in pellet form at 253 K. *J. Phys. Chem. C* **116**, 13842-13848.
- 竹谷 敏 (2013) クラスレート水和物の分解と氷の結晶成長：自己保存現象のメカニズム. 低温科学 **71**, 153-160.
- Takeya, S., H. Mimachi and T. Murayama (2018) Methane storage in water frameworks: Self-preservation of methane hydrate pellets formed from NaCl solutions. *Appl. Energy*, **230**, 86-93.
- Takeya, S. et al. (2022) Superheating of Structure I Gas Hydrates within the Structure II Cyclopentane Hydrate Shell. *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 2130-2136.
- Takeya, S. et al. (2025) Microscopic kinetic model of gas hydrate and the effect of brine: a case study of natural gas hydrate from the seabed off the Tokachi coast. *CrystEngComm*, **27**, 695-702.
- Veluswamy, H. P. et al. (2018) A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates. *Appl. Energy* **216**, 262-285.
- Yakushev, V. S. and V. A. Istomin (1992) Gas-hydrate self-preservation effect. *Physics and Chemistry of Ice*, Hokkaido University Press, Sapporo, 136.

Zhang, G. C. and R. E. Rogers (2008) Ultra-stability of gas hydrates at 1 atm and 268.2K. *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 2066-2074.

Zhu, X. et al. (2025) Can gas hydrates be transported at atmospheric pressure? A review of the self-preservation phenomenon in gas hydrates. *Appl. Energy* **392**, 126034.

ガスハイドレートの核生成挙動に関する研究 ～メタン・プロパンを用いた研究～

内田 努¹⁾, 杉渕 廉²⁾, 葉山 雅斗²⁾, 山崎 憲慈¹⁾

2025年9月25日受付, 2025年10月16日受理

ガスハイドレートの生成過程を制御する技術は、Flow assuranceのリスクマネジメントやガスハイドレートの産業利用技術開発などで重要である。ガスハイドレートの生成過程の一つである核生成過程は確率的現象であり、実験的研究が遅れている分野である。その理由としては核生成過程が、反応容器の大きさや温度・圧力条件など様々な要因が影響する可能性が高く、同一条件で繰り返し実験をする必要があるためデータの集積が困難であることが考えられる。筆者らはこの研究に取り組み、これまで各種単一ガスハイドレートの核生成実験を行い、混合ガスハイドレートの核生成研究に発展させてきている。本論文では、著者らのグループが進めてきたメタンとプロパンをゲストとするガスハイドレートの核生成実験を概観し、単一ガスハイドレートの核生成から、混合ガスハイドレートの核生成実験の成果をまとめた。そして実験結果から検討した核生成プロセスの提案と、今後の課題について述べる。

Studies on the nucleation behavior of methane and propane hydrates

Tsutomu Uchida¹, Ren Sugibuchi², Masato Hayama², and Kenji Yamazaki¹

For controlling the gas hydrate formation process is important for risk management in flow assurance and the development of industrial applications of gas hydrates. The nucleation process, the initiation of the gas hydrate formation process, is a stochastic phenomenon, but its experimental approaches is rather poor. This is likely due to its high sensitivity to various factors, such as the size of the reactor, reaction temperature and pressure conditions, making it difficult to collect data, and due to the requirement for repeated experiments under identical conditions to obtain the quantitative data. The authors have been working on this research, conducting nucleation experiments on various single-gas hydrates and expanding their research into mixed-gas hydrate nucleation. In this paper, we provide an overview of our nucleation experiments on gas hydrates using methane and propane as guests, and summarize the results of experiments on the nucleation of single-gas hydrates and mixed-gas hydrates. We then propose a nucleation process based on the experimental results and discuss future challenges.

キーワード：混合ガスハイドレート, 核生成メカニズム, 組成依存, 過飽和度依存, 温度依存
mixed-gas hydrate, nucleation mechanism, composition dependence, supersaturation dependence,
temperature dependence

連絡先
内田 努
北海道大学 大学院 工学研究院 応用物理学部門
〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
Tel & Fax: 011-706-6635
Email: t-uchida@eng.hokudai.ac.jp

1) 北海道大学 大学院 工学研究院
Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan
2) 北海道大学 大学院 工学院
Graduate School of Engineering, Hokkaido University,
Sapporo, Japan

1. Introduction

ガスハイドレートは一般的に水(ホスト)とガス(ゲスト)が豊富に存在する環境で、低温・高圧条件下で安定な物質である。このガスハイドレートは、高圧のガスと水を扱うプラント等において、流路の閉塞をおこす可能性のある物質として生成を抑制する技術が長年開発されてきている(Sloan and Koh, 2007)。こうした技術は、事業の経済性を左右する大きな課題であるため、ガスハイドレートの研究開発の中でも重要な柱として現在でも多くの研究が続けられている。(e.g., Sloan, 2003; Masuda et al., 2016)

一方、ガスハイドレートの高いガス包蔵性や熱容量などの特性を利用した、技術開発が近年提案されてきている。ガスの包蔵性の高さから、天然ガスの輸送・貯蔵媒体としての利用や、温室効果ガスの貯蔵媒体としての利用が検討されている(e.g., Horiguchi et al., 2011; Takeya et al., 2017; Veluswamy and Linga, 2021)。また熱容量の大きさから、氷に代わる蓄冷熱媒体としての利用が検討されている(e.g., Castellani et al., 2014)。こうした産業技術にガスハイドレートを利用するためには、生成過程を促進する必要がある。ガスハイドレートの生成過程は、大きく分けて核生成と結晶成長の連続する過程からなる。結晶成長の促進は、成長の駆動力を大きくすることで達成できる。しかし、核生成は確率的現象であるため(Bishoi and Natarajan, 1996)、制御が本質的に困難である。特にホストが水の場合、水素結合ネットワークで構成されるため、氷と同様に安定条件下にしてもすぐに核生成する訳ではなく、過冷却(あるいは過飽和)という状態が比較的長く続く(安定条件下で核生成が始まるまでの時間を、“待ち時間(induction time)”と呼ぶ)。これまで検討されている促進技術の一つは、攪拌方法を工夫したり(吹き込み法, 巻き込み法, 流路法など)、界面活性剤等の物質を添加したりして、ガスと水との接触面積を増やす技術である(Uchida et al., 2022)。

もう一つは、ガスハイドレートの解離水を用いると過冷却度が小さくなるという「メモリー効果」の利用である。このメモリー効果のメカニズムとしては、ガスハイドレートの結晶構造が水中に残留するという説(Makogon 1981; Lederhos, et al., 1996)が有力である(そのため、「メモリー効果」と呼ばれた)。純水であっても水素結合ネットワークが存在し、特にハイドレート生成条件のような低温ではネットワークが発達するということが考えられているため、この「結晶構造残留説」は有力な説の一つである。しかし一般的に水素結合ネットワークの「構造」の寿命はピコ秒オーダーであるため、ハイドレートの生成過程で観

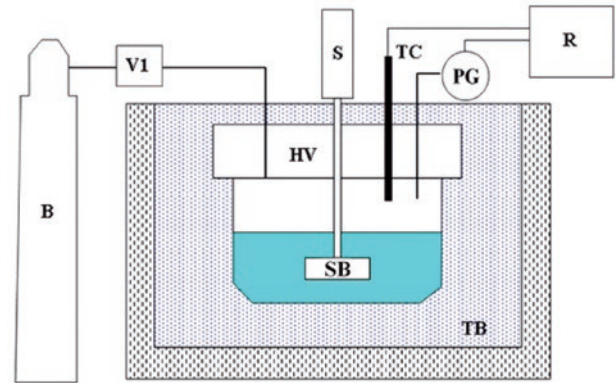


図1：ガスハイドレート生成実験装置概略図(Uchida et al., 2022)
HV: 高圧容器, S: 電磁攪拌機, SB: 攪拌羽根, TB: 恒温槽, TC: 熱電対(K type), PG: 圧力計, R: 記録計, B: ガスボンベ, V1: レギュレーターバルブ

Figure 1: Experimental apparatus for hydrate formation (Uchida et al., 2022)

HV: high-pressure vessel, S: electromagnetic stirrer, SB: stirring blade, TB: constant temperature bath, TC: thermocouple (K type), PG: pressure gauge, R: recorder, B: gas bomb, V1: gas regulator valve.

測される待ち時間のオーダーの現象を直接説明するのは困難である。これまで解離水中に残留する構造を観測しようと、様々な実験が試みられているが(例えばBuchanan et al., 2005)、明瞭な結果は得られていなかった。最近Machidaらのグループが、セミクラスレートハイドレートの解離水中に残留構造と思われる構造体を電子顕微鏡(Machida et al., 2018)や放射光のX線小角散乱法(Machida et al., 2020)で発見し、メモリー効果との関係性を報告した。ゲスト分子が解離後に水中から離脱する速度は気体分子より遅いと考えられるが、結晶構造残留説を支持する有力な実験的証拠として注目されている。

これに対してガスハイドレートのゲスト分子が疎水性であることから、メモリー効果の要因としてこの難溶性ガスが水中に残留するためであるとする「ガス溶存説」がシミュレーション研究から提案された(Roger, 2000)。ガスハイドレートの解離過程をシミュレートしたところ、分子単位で液相中にゲスト分子が放出されるため、過飽和状態となりやすいと考えられる(e.g., Yagasaki et al., 2014; Bagherzadeh et al., 2015)。

筆者らの研究グループは、ガスハイドレートの解離水中に相当量の超微細気泡(Ultra-Fine Bubbles: UFBs)が存在することを実験的に確認するとともに、UFBsの存在がメモリー効果発現のカギとなることを示した(Uchida et al., 2016; 2018; 2020; 2021; 2022; 2024)。そして、UFBsが水中に存在することで溶液中のゲスト分子過飽和状態が一定期間保たれること、気泡界面が気液界面として核生成サイト

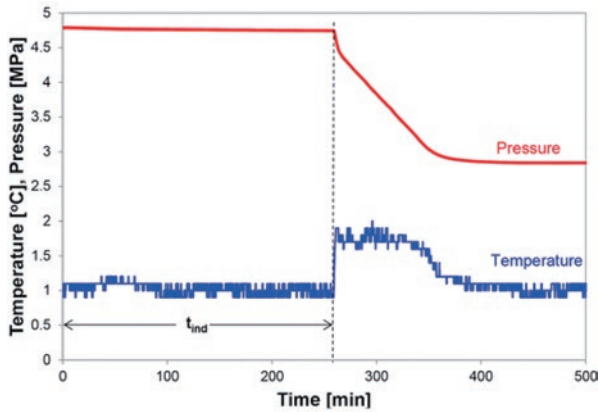


図2：典型的な高圧容器中の温度(青線)と圧力(赤線)の時間変化
 t_{ind} ：核生成が起こるまでの待ち時間

Figure 2: Measured temperature and pressure during one run in the high-pressure vessel. (Uchida et al., 2022)

t_{ind} : induction period

になりうる可能性があること等から、これまでのメモリー効果の要因仮説のハイブリッド的な仮説の一つとして認知されるようになった(Maeda, 2018; Wei and Maeda, 2023).

本稿では、筆者らのグループがこれまで行ってきた研究のうち、天然ガスの主成分であるメタン(CH₄)とプロパン(C₃H₈)を使ったガスハイドレート核生成に関する実験的研究をまとめた。最初にCH₄ハイドレート、C₃H₈ハイドレートの核生成頻度の測定結果を紹介し、UFBsの核生成頻度への効果についてまとめる。次にCH₄+C₃H₈混合ガスハイドレートの核生成頻度の測定結果を紹介し、実験条件が核生成頻度に及ぼす影響とUFBsの効果との比較を紹介する。最後にこれらの研究から考察される核生成プロセスについて紹介し、今後の課題を述べる。

2. 単一ガスハイドレートの核生成頻度測定とUFBsの効果

2.1 単一ガスハイドレートの核生成頻度測定

核生成過程は本質的に確率的現象であるが、メモリー効果に相当するバイアスは計測可能である(Sowa and Maeda, 2015)。それを計測するためには、毎回実験条件をそろえて、10回程度の繰り返し実験が必要となる。また核生成に及ぼす要因は多岐にわたり、特に実験装置依存性が大きいと考えられている。そのため、ある研究成果が報告されても、その結果を定量的に他の研究施設で再現することが困難である。こうした実験の困難さが、これまで核生成に関する定量的な研究報告があまり多くない要因となっている。筆者らは、下記に示すような容器を使っ

て、攪拌条件で生成することで、実験装置の壁面効果(疎水・親水性特性や表面の凹凸など)やガス種の違いによる溶解度や気液界面積の違い等の影響を低くする工夫をした。また同じ実験装置を繰り返し使うことで、装置依存性を回避した実験を行った。

用いた攪拌子付き高圧容器(HV)の概略を図1に示す。内容積は232.2 cm³で、仕込み水量を約50 cm³で一定としている。この高圧容器を恒温槽中の不凍液(TB)中に沈めることにより、±0.3K以内で温度制御している。また気液接触を促進するため電磁攪拌式の攪拌子を備えており(S~SB)、攪拌速度約300 rpmで統一した。この実験装置系を使って、CH₄、エタン(C₂H₆)、C₃H₈、二酸化炭素(CO₂)の単一ガスハイドレートの生成実験を行った(Uchida et al., 2016; 2018; 2020; 2021; 2022)。このとき、ガス種間の比較をしやすいように、生成温度は約274 Kで一定とした。

さらに原水の性質をそろえるため、1回実験が終わるごとに容器を取り出して乾燥させた後、新しい試料水を用い同じ条件で繰り返し実験を行った。そしてガスハイドレートの生成条件に達した時刻から、系内でガスハイドレートが生成して顕著な昇温・降圧が認められた時刻までの時間をinduction time (t_{ind})として計測した(図2)。各条件において、最低でも10回繰り返し実験を行い、一定時間(本研究では3000分)以上生成がない場合「核生成なし」として実験を中断した。そして、 t_{ind} を短い順に並べて累積分布を作成し、核生成頻度分布として解析した。この時、核生成なしの試行がなかった場合、最大の t_{ind} で核生成頻度割合が1となるようにしている。

ガスハイドレートは、ゲスト分子の種類によって解離条件が異なる。例えば温度274.2KにおけるCH₄ハイドレートの解離圧は、P2F Hydrate Calculator (Kuneman and Sum, 2025)を使って計算すると2.90 MPaだが、C₃H₈ハイドレートの解離圧は0.20 MPaとなる。これら異なるガス種の結果を比較するため、一つの指標として、結晶成長過程の駆動力のひとつである過飽和度 σ (式(1))を一定にして検討した。

$$\sigma = P / P_d(T) - 1 \quad (1)$$

ここで $P_d(T)$ は、温度 T における、そのガスハイドレートの解離圧とする。なお駆動力として $P - P_d$ を取ることもあり、その場合(1)式では一定とはならないが、ここでは過飽和度で整理した。

生成初期圧力 P_{exp} は、CH₄ハイドレートは5.0 MPa、C₃H₈ハイドレートは0.45 MPaとした。C₃H₈ガスは液化しやすい

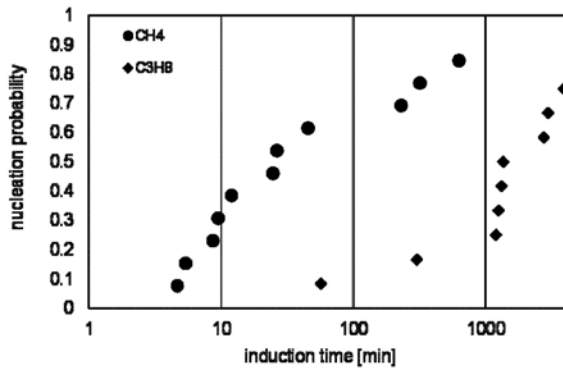


図3：純水を用いたCH₄ハイドレート(●), C₃H₈ハイドレート(◆)の核生成頻度分布(Uchida et al., 2022にデータ追加した物)

Figure 3: Nucleation probabilities of simple gas-hydrates with pure water

Circles: CH₄ hydrate, diamonds: C₃H₈ hydrate (some new data are added to previous data: Uchida et al., 2022)

ため、条件をそろえるために気体状態で用いた。実験開始から核生成までの間、試料の温度・圧力は時刻とともに変化する(図2)。そして実験毎に核生成するまでの時間が異なるため、温度・圧力が実験によって異なる場合がある。そこで得られたデータを整理するため、核生成した時刻における温度(T_p)、圧力(P_p)を計測し、過飽和度 σ_p を求めた。実験の代表値としては、それぞれの平均値±標準偏差を用いた。

得られた核生成頻度分布は、図3のようになる。この図から、CH₄ハイドレートに比べてC₃H₈ハイドレートの生成頻度が低く、 t_{ind} が長い、すなわち核生成しにくいことがわかった。CH₄ハイドレートが24時間(1440分)以内にほぼ生成しているのに対し、その時間ではC₃H₈ハイドレートは核生成率5割程度である。また核生成しやすさの目安となる核生成確率が0.5になる時間($t_{ind}^{0.5}$)も、CH₄ハイドレートが24.5 minであるのに対し、C₃H₈ハイドレートはその約80倍にもなる。

この核生成頻度分布のグラフに式(2)の確率分布 $\Pi(t)$ をフィッティングさせることで、核生成頻度 J とoffset time τ_0 を見積もることができる(Takeya et al., 2000; Toshev et al., 1972)。

$$\Pi(t) = 1 - \exp[-J(t - \tau_0)] \quad (2)$$

フィッティングは、Origin Proの非線形曲線フィッティング(MnMolecular fitting)を用いた。その結果を表1に示す。なお、実験データは先行研究のデータに新たに得られたデータを加えて再解析した。

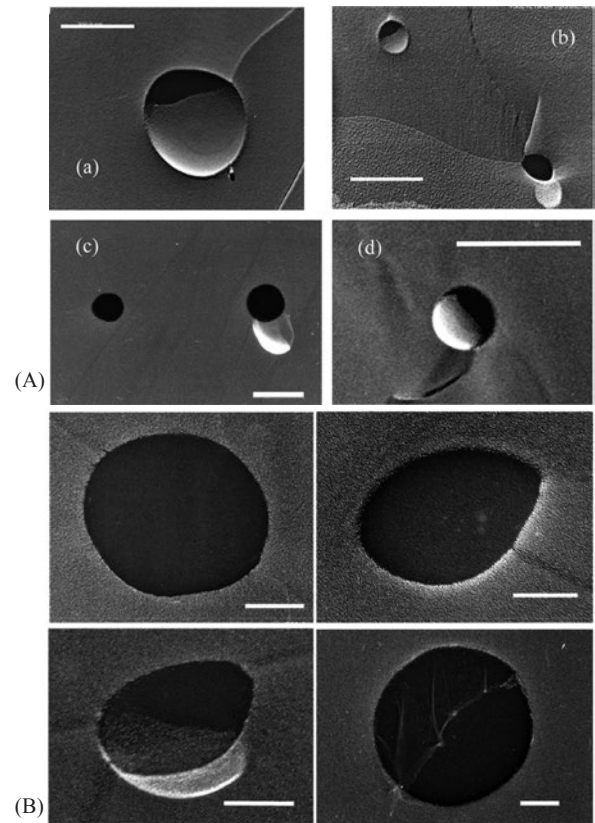


図4：フリーズフラクチャレプリカ法(FFT法)で作成した(A) CH₄ハイドレート(B) C₃H₈ハイドレートの解離水中UFBSの典型的TEM像。スケールバーは(A) 500 nm (Uchida et al., 2016), (B) 100 nm (Uchida et al., 2020)を示す。図4(A)中、(a), (b)は解離後1時間の解離水、(c), (d)は解離後3時間の解離水のもの

Figure 4: Typical TEM images of UFBS in the replica (A) after CH₄ hydrate dissociation. (a), (b) One hour after dissociation. (c), (d) Three hours after dissociation. Each scale bar shows 500nm. (Uchida et al., 2016) (B) after C₃H₈ hydrate dissociation. Each scale bar shows 100 nm. (Uchida et al., 2020)

2.2 単一ガスハイドレートの解離水中UFBSとその核生成促進効果

前章において核生成過程を調べたが、この核生成頻度分布が解離水によってどのように変化するか調べた(Uchida et al., 2016; 2020; 2022)。生成された各ガスハイドレートを採取し、100mLの純水中に5~10g投入して溶解し、解離水(DW)とした。この解離水をフリーズフラクチャレプリカ法で凍結断面のレプリカ試料を作成し(JEOL, JFD-9010)、透過型電子顕微鏡(TEM: JEOL, JEM-2010F)で観察した(FFT法)。

図4aに示すTEM像のように、CH₄ハイドレート解離水中には多くのサブミクロンオーダーの「穴」が存在していた(Uchida et al., 2016)。同様にC₃H₈ハイドレートの解離水についても、図4bのような観察結果を得た(Uchida et al., 2020)。これらの結果からUchidaらは、解離水中にはUFBS

表1：非線形フィッティングによる核生成頻度， offset timeの見積もり (Uchida et al., 2022より再計算)

Table 1: Fitting results of nucleation probabilities of CH₄ and C₃H₈ hydrates from pure water (PW) (recalculated for some additional data on Uchida et al., 2022)

gas	CH ₄	C ₃ H ₈
T_j [K]	274.5±0.3	273.7±0.2
P_f [MPa]	4.90±0.12	4.90±0.12
σ	0.64±0.04	1.21±0.15
$t_{ind}^{0.5}$ [min]	24.6	1939.7
J [$\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$]	4.5±0.9	0.033±0.004
τ_0 [min]	0.21±1.8	—195±172
R^2	0.95	0.92

$t_{ind}^{0.5}$ ：核生成率50%となる t_{ind}

表2：非線形フィッティングによる核生成頻度， offset timeの見積もり (Uchida et al., 2022)

Table 2: Fitting results of nucleation probabilities of CH₄ and C₃H₈ hydrates from dissociated water (DW) and UFB containing water (UW) (Uchida et al., 2022)

gas	CH ₄		C ₃ H ₈	
P_{exp} [MPa]	5.0		0.45	
σ	0.72		1.1	
water	DW	UW	DW	UW
$t_{ind}^{0.5}$ [min]	6.4	14	348	276
$t_{ind}^{0.5} / t_{ind,0}^{0.5}$	0.26	0.57	0.25	0.20
J [$\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$]	4.3±0.5	6.1±1.4	0.111±0.029	0.196±0.029
J/J_0	1.1	1.6	2.9	5.1
τ_0 [min]	3.2±5.2	-0.54±1.8	-279±117	-76.9±35.5
R^2	0.91	0.90	0.85	0.95

DW: dissociated water, UW: UFB water, $t_{ind,0}^{0.5}$ and J_0 : 50%-probability induction time and nucleation rate with pure water, respectively

が多数存在していることを発見した。彼らはまたこのTEM像を解析し、UFBの数密度と平均粒径が時間とともにどのように変化するかを調べた。その結果、UFBの大きさとしては平均直径数百 μm 、数密度は 10^8 mL^{-1} のオーダーであり、時間とともにゆっくりと大きさが増大し、数密度が減少することがわかった。この経時変化はガス種によって大きくは変わらなかった。また数密度の変化率としては、1週間室温に放置しておいても $10^8 \sim 10^7 \text{ mL}^{-1}$ オーダーで推移した。なおUFBの水中での安定性については未だ議論が続いているが、TEM観察の結果からはUFBは十分観測可能な期間、安定に存在していることが示された。

次に上記と同じ条件で作成した解離水 (DW) を約 50 cm^3 高压容器に入れ、各ガスを用いて純水の時と同じ条件で生成実験を行った。図5に、(a) CH₄、(b) C₃H₈の各ガスを用いた際の核生成頻度のグラフを示す。そして式 (2) をフィッティングさせ、 J と τ_0 を求めた結果を表2に示す。ま

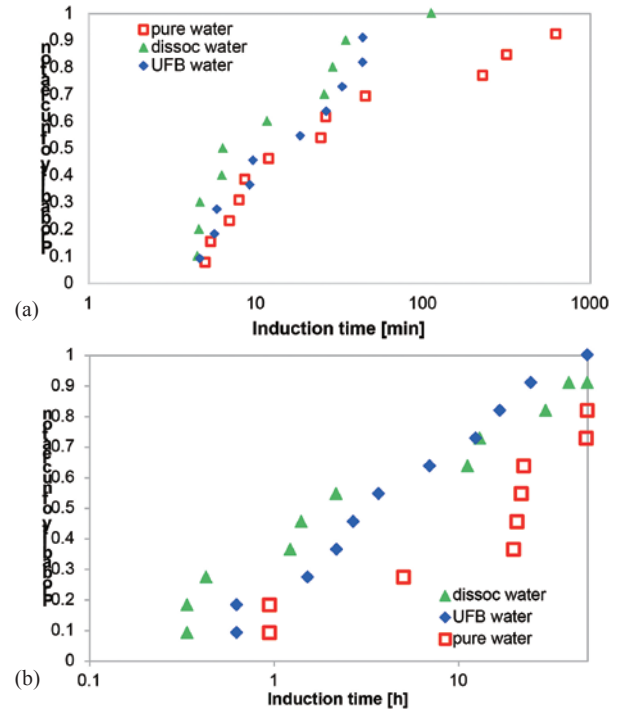


図5：(a) CH₄ハイドレート、(b) C₃H₈ハイドレートの核生成頻度分布 (Uchida et al., 2022 and 2020, respectively). □印: 純水 (PW) 使用, ▲: 解離水 (DW) 使用, ◆: UFB含有水 (UW) 使用。

Figure 5: Probabilities of nucleation of various simple-gas hydrates, (a) CH₄, and (b) C₃H₈. Open squares (□): with pure water (PW), solid triangles (▲): with dissociated water (DW), and solid diamonds (◆): with UFB-including water (UW). (Uchida et al., 2022 and 2020, respectively)

た純水 (PW) を使った時の値 (表1) と比較するため、 $t_{ind}^{0.5}$ と J について、その比も示した。

さらに「UFBがあれば、ハイドレート構造を経験していない水でも生成促進効果 (メモリー効果と同等の作用) が得られるのではないか」という仮説を立て、UFB水を用いた生成実験を行った (Uchida et al., 2020; 2022)。UFB発生装置は、市販のマイクロバブル発生器 (Aura tech, type OM4-GP-040) を使い、 10^8 mL^{-1} オーダーのUFBが発生できる条件 (ガス圧250 kPa条件下で、1Lの純水を1時間循環させる) で処理した。解離水と同様にFFT法でUFBの平均径と数密度を測定した結果、ほぼ解離水と同程度のUFBが含まれていることを確認した。図5には、このUFB水 (UW) を用いて各ガスハイドレートの生成実験を行った結果も載せている。

図5に示すように、各ガスハイドレートとも純水を用いた核生成頻度 (□) に比べ、DWを用いた核生成頻度 (▲) も UWを用いた結果 (◆) も短時間側へシフトしており、核生成が促進されていることがわかる。また、純水では最終核生成率が100%に達しない場合がCH₄、C₃H₈で見られた

が、UFB含有水を用いるとこの確率も高くなることがわかる。CH₄ハイドレートについては、 J の値がPWとあまり変わらないように見えるが、図5aを見ると核生成率の分布が狭く短い方向に集中している様子がわかる。Sloan and Koh (2007) の解析による「確率的性質の減少」に相当すると考えられる。すなわち解離水による核生成促進は、結晶成長における駆動力の増加と同じ効果があると言える。またC₃H₈ハイドレートに関しては、 J の増加とともに τ_0 の短縮、総生成確率の増加というように全てにおいて核生成が促進されたことがわかる。すなわち、「試料水中にUFBが含まれていること」でメモリー効果が発現することを確認した。

Uchidaらは、UFB水がガスハイドレートや氷の結晶を経験していない水であることから、メモリー効果の発現する要因が「結晶構造残留説」よりは、「ガス溶存説」の方が有力であることを主張した。そして溶液中でのガスの貯蔵庫としてUFBがあり、UFBが存在することで溶液が常に過飽和状態を保っていると考えた。そしてメモリー効果は、特に純水からの生成に時間がかかるC₃H₈ハイドレートのような、sII構造で σ が十分大きく取れないハイドレートに関して有効であると言える。逆にflow assuranceの問題のように、ハイドレート生成を抑制する必要のある場合にはこの促進効果は注意が必要であろう。

3. メタン・プロパン混合ガスハイドレートの核生成頻度測定

次に、これまでの単一ガスを使った研究を一步進め、天然ガスの主成分であるCH₄とC₃H₈を混合したガスを用いてハイドレート生成実験を行い、混合ガスを用いたときに核生成が単一ガスハイドレートの時と比べてどのように変化するかを調べた。

これまで核生成に関する実験的研究は、ほとんど単一ガスハイドレートに関するものであった (Khurana et al., 2017)。混合ガスを用いた核生成実験としては、Slaon and Fleyfel (1991) がFalabella (1975) のCH₄+C₂H₆ (組成比90:10) を用いた実験データを解析し、氷+気相系においてinduction timeがほぼないことを報告している。一方Skovborg et al. (1993) は、同じCH₄+C₂H₆ (組成比90:10) 混合ガスを用いて、274.95 K, 2.05 MPaの条件下 (すなわち水+気相系) で1~2.5時間のinduction timeがあったことを報告している。またMenezes et al. (2019) は、CH₄+C₃H₈ (組成比92:8) を用いて等容積法で比較的高圧 (高過飽和度) 条件下の実験を行った。彼らは核生成に関する解析は行っ

ていないが、Uchida et al. (2024) では彼らのデータを再解析した。

ここでは、著者らのグループが行ってきている結果について、初めに組成依存性 (Uchida et al., 2025) について紹介する。続いて、結晶成長駆動力パラメータである圧力や温度の効果について、紹介する。

3.1 メタン・プロパン混合ガスハイドレートの核生成頻度の組成依存性 (Uchida et al., 2025)

実験方法は、2.1と基本的に同じである。実験に用いた水はイオン交換水で、ガスは高純度CH₄ガスとC₃H₈ガス (いずれもエア・ウォーター産業・医療ガス社製) を、実験組成のガスが初期圧力になるように分圧を調整して用いた。組成はCH₄:C₃H₈=100:0~0:100の範囲で行った。なおCH₄:C₃H₈=99:1の混合ガスについては、分圧による調整が難しく実験毎の誤差が大きくなってしまったため、標準ガス (エア・ウォーター産業・医療ガス社製) を用いた。C₃H₈ハイドレートのデータは、先行研究 (Uchida et al., 2020) のものを引用した。恒温槽温度はT=274±0.5 Kに固定し、初期圧力もP2F Hydrate Calculator (Kunnean and Sum, 2025) より求められるその組成の平衡圧力P_dの2倍 (すなわち過飽和度 $\sigma=1$) にした。CH₄ハイドレートについては、2章で示したデータとは別に、 $\sigma=1$ となるように初期圧を高めて、新たにデータを取り直している。また分圧で混合させた供給ガスの組成を正しく評価するため、実験開始前の高圧容器中ガスを少量サンプリングし、ガスクロマトグラフィー (Shimadzu, GC-2014) にて組成分析を行った。

温度 $T_f = 274.7 \pm 0.4$ K, 過飽和度 $\sigma_f = 0.99 \pm 0.18$ の条件で各種組成における各生成頻度分布を測定した結果を図6に示す。当初の予想としては、図3で示されたCH₄ハイドレートとC₃H₈ハイドレートの核生成頻度分布の間に混合ガスハイドレートの核生成頻度分布が収まると考えていた。図6に示すとおり、CH₄+C₃H₈混合ガスハイドレートの核生成頻度分布は、CH₄濃度が高いほど t_{ind} が小さいほうにシフトしており、核生成が促進されていることを示した。C₃H₈ハイドレートの核生成頻度分布は、混合ガスハイドレートの核生成頻度分布の組成依存性の延長上にあり、最も t_{ind} が長く核生成頻度が小さかった。しかしながら、C₃H₈が10%以下のCH₄-richな混合ガスハイドレートの核生成頻度分布は、CH₄ハイドレートの核生成頻度分布に比べて t_{ind} が短くなった。すなわち少量のC₃H₈が含まれているガスの方が、純粋CH₄ガスに比べて生成が促進された。

図6に式 (2) をフィッティングさせて得られた J の組成依存性を図7に示した。なお初期温度・圧力は、 $\sigma=1$ となる

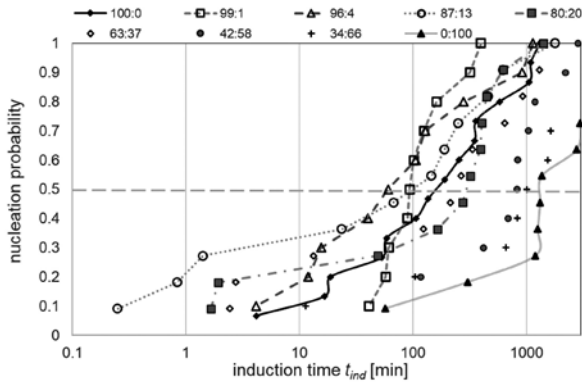


図6：様々な組成比を持つCH₄ + C₃H₈混合ガスハイドレートの核生成頻度分布 (Uchida et al., 2025). 生成温度: $T_f \sim 274\text{K}$, 生成過飽和度 $\sigma_f \sim 1$

Figure 6: The nucleation probability distributions of CH₄ + C₃H₈ mixed gas hydrates of various composition conditions at fixed temperature and supersaturation conditions (Uchida et al., 2025)

条件で実験を開始したが、生成までの間に実験室の周囲温度の変化等から温度・圧力が変化することもあり、得られた結果に対する σ_f 値はガスハイドレートが核生成したときの温度・圧力により計算した。その結果、実験により σ_f の値が0.76～0.98の間で変動した。 σ の値が実験条件ごとに異なることを補正するため、後述する先行研究 (Uchida et al., 2024) で得られた J と σ との関係式(5)を用いて J の値を $\sigma = 1$ の条件に補正した $\langle J \rangle$ も求めた。

$$\langle J \rangle / J = (1 / \sigma_f)^n, \quad (3)$$

ここで定数 $n = 2.6$ を用いた (Uchida et al., 2024)。

図7より、C₃H₈を含む範囲では、C₃H₈の比率が高くなるほど J が小さくなる傾向が見られた。そしてCH₄ハイドレートでは、気相にC₃H₈が1%含まれる条件より1桁小さい J の値となった。またCH₄ハイドレートとC₃H₈ハイドレートを除くCH₄ + C₃H₈混合ガスハイドレートにおける $\langle J \rangle$ と気相組成との関係は指数関数的になっており、C₃H₈の組成比を x とすると

$$\langle J \rangle = 1.1 \times 10^{-2} \exp(-0.034x), \quad (4)$$

という関係があることがわかった ($R^2 = 0.90$)。この回帰線の外挿から、この関係式はC₃H₈ハイドレートには整合するが、CH₄ハイドレートの値は外挿値より1桁小さい値になることがわかった。

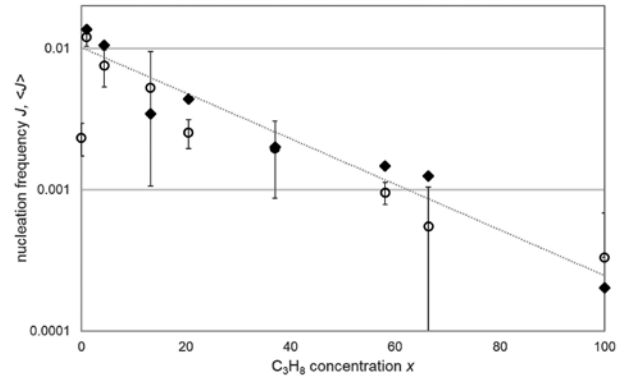


図7：CH₄ + C₃H₈ 混合ガスハイドレートの核生成頻度 J (○印) のC₃H₈ 組成比依存性 (Uchida et al., 2025) 各実験の過飽和度を1に補正した核生成頻度 $\langle J \rangle$ (◆印) のC₃H₈ 組成比依存性の回帰曲線を点線で示した

Figure 7: Nucleation probability J (open circle) and σ -corrected nucleation probability $\langle J \rangle$ (solid diamond) depending on C₃H₈ concentration in CH₄ + C₃H₈ mixed gas hydrates (Uchida et al., 2025)

3.2 メタン・プロパン混合ガスハイドレートの核生成頻度の圧力依存性 (Uchida et al., 2024)

次に、天然ガス組成に近い組成CH₄ : C₃H₈ = 90 : 10に調整した標準ガス(エア・ウォーター産業・医療ガス社製)を使用し、温度274Kにおける核生成頻度の圧力依存性を調べた。使用したガスの組成では274.2Kにおける平衡圧力 P_d が0.55MPaと計算できる (P2F Hydrate Calculator, Kunneman and Sum, 2025)。そこで初期圧力を1.1～2.5 MPaの範囲で変化させ、過飽和度 σ が1～3.6の範囲で実験を行った。なおこの範囲は、C₃H₈が274.2Kで液化しない分圧になる範囲として選んだ。水は先行研究で用いたものと同じ純水(PW : 電気抵抗率 = 15 M Ω cm)を用いた。

また得られた結果とUFBの効果調べるため、この混合ガスを使用して生成したガスハイドレートを170K以下の温度で常圧にして回収し、室温でその一部(約10 g)を50 cm³の純水中に投入して解離させた試料水(DW)と、この混合ガスをマイクロバブル発生器に供給し (Aura Tec, OM4-MDG-045, 250 kPa), 1時間循環通気させて作成したUFB水(UW)を用いた実験も行った。

得られた核生成頻度分布から、それぞれの過飽和度 σ における核生成頻度 J をフィッティングで求め、 J の σ 依存性を図8のように求めた (PW : ●)。この図から、 J の値は σ のべき乗に比例して増加していることがわかった。

$$J = K \sigma^n, \quad (5)$$

回帰解析の結果、各定数は $K = 5.5 \times 10^{-2}$, $n = 2.6$ となった

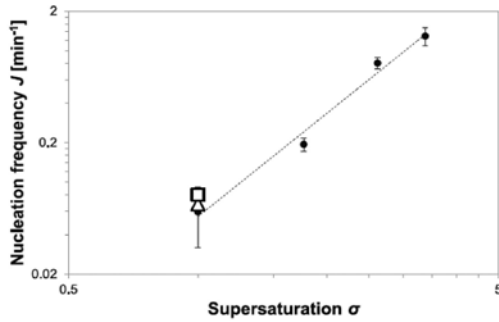


図8: 各種試料水(PW:●, DW:△, UW:□)を用いて $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ (組成比90:10) 混合ガスハイドレートの生成実験を行った時の核生成頻度 J の過飽和度 σ 依存性(Uchida et al., 2024)

Figure 8: Supersaturation σ dependence on nucleation probabilities J of $\text{CH}_4+\text{C}_3\text{H}_8$ mixed-gas hydrates ($\text{CH}_4:\text{C}_3\text{H}_8 = 90:10$) with pure water (PW: ●). Dotted line shows the regression line of these J data. J values with dissociated water (DW: △) and with UFB containing water (UW: □) are also shown at $\sigma = 1.1$.

($R^2 = 0.98$). なお核生成頻度分布のフィッティング時に同時に求められる τ_0 については、過飽和度にほとんど依存せず、全て1 min程度であった。

先行研究(Natarajan et al., 1994; Kashchiev and Firoozabadi, 2003)で、単一ガスハイドレートの t_{ind} がfugacity (f)で示される結晶成長の駆動力($f_g^v/f_{eq} - 1$)に依存して指数関数的に短くなり、ばらつきが小さくなることが示されている。本研究では駆動力としてfugacityではなく圧力を用いているが、定性的に一致した。またNatarajan et al. (1994)は、単一ガスハイドレートの核生成頻度 J に対する過飽和度 σ の依存性が(5)式の様にべき乗であらわされるという実験式を結晶成長理論から導出した。つまり本研究の結果は、彼らの示した J の σ 依存性が、混合ガスに対しても成り立つことを示した。

また図8に示すように、純水(PW:●)を用いたときに比べ、解離水(DW:△), UFB水(UW:□)を用いたときは、 J の値が大きくなっていることから、混合ガスハイドレートにおいてもUFBによる核生成促進効果があることが確かめられた。ただし混合ガスハイドレートの場合その促進効果の大きさは、単一ガスハイドレートの場合と比べると、 CH_4 ハイドレートに近い比較的小さい値であることが分かった。これは今回使用したガスの組成が CH_4 -richだったことに起因するかもしれない。

そして純水を用いた時の過飽和度依存性と比較してみると、UFBによる J に対する生成促進効果は、混合ガスハイドレートの σ 依存性より小さい効果しかないことがわかった。すなわち $\sigma = 1.1$ の条件で混合ガスハイドレートを生成させる際、UFB含有水やハイドレート解離水を用いて

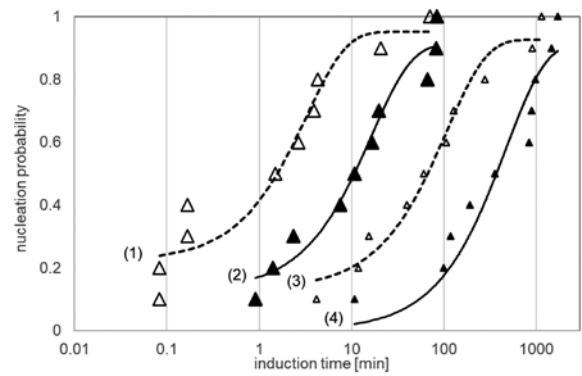


図9: $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ (組成比95:5) 混合ガスハイドレートの異なる T, σ 条件下での核生成頻度分布(Uchida et al., 2025) 各実線は、式(2)をフィッティングさせた結果を示す。核実験条件は以下の通り。

- (1) $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 93 : 7, T_f = 275.4 \text{ K}, \sigma_f = 0.96$
- (2) $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 93 : 7, T_f = 275.4 \text{ K}, \sigma_f = 0.77$
- (3) $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 96 : 4, T_f = 274.3 \text{ K}, \sigma_f = 0.98$
- (4) $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 92 : 8, T_f = 274.2 \text{ K}, \sigma_f = 0.82$

Figure 9: The nucleation probability distributions of $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ (composition 95:5) mixed gas hydrates at various T, σ conditions (Uchida et al., 2025). Each solid line shows the regression line with equation (2). Each experimental condition is shown below:

- (1) $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 93 : 7, T_f = 275.4 \text{ K}, \sigma_f = 0.96$
- (2) $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 93 : 7, T_f = 275.4 \text{ K}, \sigma_f = 0.77$
- (3) $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 96 : 4, T_f = 274.3 \text{ K}, \sigma_f = 0.98$
- (4) $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 92 : 8, T_f = 274.2 \text{ K}, \sigma_f = 0.82$

生成を促進するより、初期圧力を上げて σ を増加させた方が、核生成促進効果は大きいということがわかった。今後UFB含有水を使用した核生成実験を異なった過飽和度で検証し、その依存性を調べる必要があるだろう。

3.3 メタン・プロパン混合ガスハイドレートの核生成頻度の温度依存性(Uchida et al., 2025)

前章で、核生成頻度 J の値は圧力、すなわち過飽和度 σ に依存して増加することが示された(Uchida et al., 2024)。この時生成温度は一定にして実験を行ったが、温度の違いによってはどれほど J の値が変わるかについて、 $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 \sim 95 : 5$ のガス組成について274.3Kと275.4Kの2つの温度帯のみではあるが測定し、同時に圧力の設定も2種類行い、 T や σ の変動による J の変化について検討を行った。

実験条件と、得られた核生成頻度分布の結果、およびフィッティングで得られたパラメータ値について、表3と図9にまとめた。これらの結果から、温度が1.1K違うだけで σ の値をほぼ同じにしても J の値が2桁も異なることがわかった。しかし予想に反して、温度が高い方が J の値が大きくなった。過飽和度で言うと、温度が高い方が σ の値が小さくなるので、前章で得られた σ 依存性に温度の効果を入れることができないことが示された。なお同じ温度であ

表3：CH₄+C₃H₈ (95 : 5) 混合ガスハイドレートの平均生成条件と核生成頻度分布のフィッティングパラメータ (Uchida et al., 2025) 各実験番号は、図9中の番号に対応する

Table 3: Summary of average formation conditions and fitting parameters for CH₄+C₃H₈ mixed-gas hydrates at various P, T conditions (Uchida et al., 2025) Each experimental number (1st column) corresponds to the number shown in Fig. 9.

Exp.	Composition		P_f MPa	T_f K	σ_f	J x10 ⁻³ min ⁻¹	$\langle J \rangle$ x10 ⁻³ min ⁻¹	σ_θ min	R ²
	CH ₄	C ₃ H ₈							
(1)	93	7	1.70	275.4	0.963	273	301	-0.92	0.923
(2)	93	7	1.53	275.4	0.770	44.8	88.4	-3.7	0.938
(3)	96	4	1.50	274.3	0.980	7.50	7.91	-21	0.956
(4)	92	8	1.37	274.2	0.822	1.36	2.26	-103	0.950

DW: dissociated water, UW: UFB water, $t_{ind}^{0.5}$ and J_0 : 50%-probability induction time and nucleation rate with pure water, respectively

れば、 σ の値が小さいほうが J の値が小さいことから、(5)式は定性的に成り立っている。

以上のように、CH₄+C₃H₈混合ガスハイドレートの核生成頻度の測定結果から、以下のことがわかった。

- ・混合ガスハイドレートの核生成は、組成によって制御される
- ・結晶成長の駆動力(温度、圧力)は核生成頻度に影響を及ぼすが、過飽和度としてまとめることは困難である
- ・UFBの核生成促進効果は混合ガスハイドレートの核生成でも確認されたが、実験条件の違い(本研究の場合一定温度・一定組成下での圧力の違い)による核生成頻度の違いに比べると、比較的小さい

これらの知見から、次章ではガスハイドレートの核生成プロセスについて検討を行う。

4. 混合ガスハイドレートの核生成プロセス

核生成メカニズムについては、これまでいくつか提唱されてきている(例えばEnglish & MacEloy, 2015; Ripmeester & Alavi, 2016; Khurana et al., 2017). Sloanら(Sloan & Fleyfel, 1991; Christensen et al., 1994)はゲスト分子の周囲にケージ状構造を水分子がとることから核生成が始まるとする「Labile Cluster仮説」を提唱した。後にこのモデルを気・液界面で起こる現象として発展させた「界面核生成機構(Nucleation at Interface Mechanism)」が提唱された(Long et al., 1994; Kvamme et al., 1996)。またLabile Cluster仮説とは逆に、ゲスト分子の構造化が核生成を誘導するという「局所構造化機構(Local Structure Mechanism)」も提唱された(Radhahnshna and Trout, 2002)。これらはいずれも単一ガスハイドレートの核形成をモデル化するものであった。

しかし形成されたクラスターが集合して結晶化する際に、ホスト格子の再構築が必要となるという欠点も指摘されている。一方、アモルファス相から核生成が始まるとする「Blob仮説」が提唱された(Jacobson et al., 2010a; 2010b)。さらに、アモルファス相から結晶構造へ変化する2段階生成モデル(Vatamann et al., 2010; Lauricella et al., 2014; He et al., 2017)や、これらが複合して起こるとするMultipathway Nucleation Model(Bai et al., 2012)なども提案されている。これらは混合ガスハイドレートにも適応可能なモデルであるが、実験的研究の不足から未だ発展途上である。

CH₄+C₃H₈混合混合ガスハイドレートは、C₃H₈が1%でも含まれれば平衡状態ではsII構造になるので(Smith et al., 2017)、本研究で得られたハイドレート結晶はCH₄ハイドレート以外はすべてsII構造をとると考えられる。しかし、核生成の初期構造からsII構造になるとは限らない。CH₄+C₃H₈混合ガスハイドレートの核生成に関する実験的研究は多くはないが、生成初期にはsIとsII構造とが共存するような現象もみられている(Uchida et al., 1990; Schicks et al., 2006; Uchida et al., 2007; Schicks and Luzi-Helberg, 2015; Klapproth et al., 2019, de Menezes et al., 2019; Li et al., 2021)。一方シミュレーション研究の成果からは、C₃H₈濃度が高いほど核生成が早くなる(Zhang et al., 2020)、C₃H₈ハイドレートの形成にはゲスト占有ケージの形成とともに空ケージの形成も重要である(Chen et al., 2020)、CH₄+C₃H₈混合ガスハイドレートではCH₄の5¹²ケージ占有がsII構造の生成前に観測される(Chen et al., 2021)、などの現象が予測されている。空のケージの形成が結晶核生成過程において重要であることは、Blob仮説でも主張されている(Jacobson et al., 2010b)。そこで本研究の考察として、ゲスト分子のsII構造への包接状態の違いが、核生成頻度を制御するのではないかと仮説を立てた。

sII構造ではC₃H₈分子が包接される5¹²6⁴(L_{II})ケージは、5¹²(S_{II})ケージの半数ある。CH₄はS_{II}, L_{II}両方のケージに包接されうる。またC₃H₈はCH₄よりも優先的にハイドレート結晶中に取り込まれる性質を持つ。従ってC₃H₈の組成比が高くなるほど、すなわちCH₄の割合が少なくなるほど、S_{II}ケージの占有率は下がっていくと考えられる。図7から、C₃H₈の組成比が高くなるほど J が小さくなることがわかったので、 J の値はS_{II}ケージの空の割合が増えると小さくなる考えた。気相組成に対する平衡状態でのS_{II}ケージCH₄占有率 θ_s をP2F Hydrate Calculator(Kunneman and Sum, 2025)で計算し、 J のC₃H₈濃度依存性のグラフ(図7)と重ねてみると、 J の値の変化の傾向とよく一致していることがわかった(図10)。ここで θ_s のC₃H₈組成比 x 依存性を回

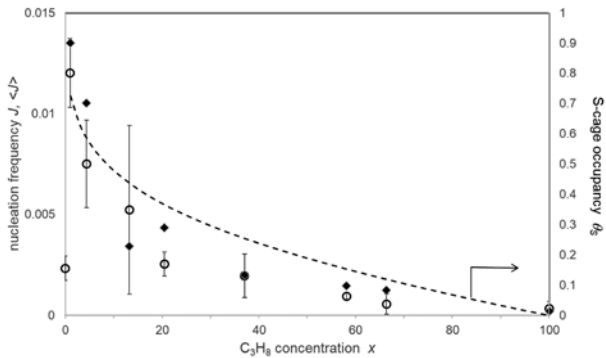


図10: $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスハイドレートの核生成頻度 J (○), $\langle J \rangle$ (◆) の C_3H_8 組成比 x 依存性 (図7とデータは同じ) に, 平衡条件計算ソフト (P2F Hydrate Calculator (Kunneman and Sum, 2025)) により計算された 5^{12} ケージ占有率 θ_s の x 依存性 (点線) を重ねたもの (Uchida et al., 2025 をもとに修正)

Figure 10: Comparison of J or $\langle J \rangle$ and θ_s (calculated by P2F Hydrate Calculator (Kunneman and Sum, 2025)) depending on C_3H_8 concentration x (revised from Uchida et al., 2025)

帰フィッティングすると, 式(6)で近似できる ($R^2 = 0.97$).

$$\theta_s = 66.8 \times 10^{-2} \exp(-2.5x), \quad (6)$$

すなわち J と x の関係 (式 (4)) も同じ指数関数で近似できることから, 仮説が妥当であると考えた. つまり, $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスハイドレート (sII構造) の核生成の速さは, 主に空の 5^{12} ケージの形成過程に律速されているのであろう. もちろん CH_4 の割合が高く t_{ind} の短い条件では, sII構造の形成に先立って sI-like構造が形成され, その構造選択時間が t_{ind} に含まれる可能性は否定できない. 図10において, J の C_3H_8 組成比依存性と θ_s の曲線とのずれが低 C_3H_8 濃度で大きいのは, この影響かもしれない.

本研究の実験系で言えば, C_3H_8 が $5^{12}6^4$ ケージのみを占有することから, L_{II} -cage Likeな構造が最初に安定的に形成されることが想像される. CH_4 は S_{II} , L_{II} 両ケージを占有するので, CH_4 の占有による構造決定には時間がかかると考えられる. 実際 CH_4 ハイドレートの生成過程においては, sI構造に先立って sII-likeな構造が形成されることが, 実験的にも観測されている (Schicks and Luzi-Helberg, 2015). そのため $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスハイドレートでは, C_3H_8 が占有された L_{II} -cage likeの周りに CH_4 分子が配置され, sII-likeな Blobが形成されるという核生成初期プロセスが提案できる. そのため, 核生成にかかる時間としては C_3H_8 分子の凝集過程とその周りに CH_4 分子が配置されるプロセスにかかる時間の和として考えられる. C_3H_8 組成比が高くなるほど, 前者の時間は短くなるが, 後者の時間が長くなる

と想像される. しかも CH_4 が配置されればホストの構造化は安定するが, 「空のケージ」を構成するためにはさらなるゲストの配置が必要となるため, 後者の時間が長くなるであろう. このことが, $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスハイドレートの核生成頻度が指数関数的に低下していくことを定性的に説明する.

一方 CH_4 ハイドレートに比べて $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 99 : 1$ 混合ガスハイドレートの核生成頻度が1桁大きいという事実から, C_3H_8 分子, すなわち $5^{12}6^4$ 包接ゲスト分子が少しでも含まれている方が, 核生成を促進するということがわかった. 前述のように sI構造を生成する CH_4 ハイドレートにおいても, 生成初期には 5^{12} ケージ中の CH_4 に加えて sII-likeな構造をとることが実験的に示されている. そのため CH_4 分子の周りの水分子も L_{II} -cage likeな構造をとりやすいと考えられ, sI構造を形成するにはその構造を $5^{12}6^2$ -cage likeな構造に再編しなければならない. その際 C_3H_8 分子の存在により, その構造をとったまま Blob構造を構成することができれば, 核生成にかかる時間が短縮されることが予想される. すなわち C_3H_8 分子が CH_4 分子の作る Blobの安定化剤として働くのではないだろうか. $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 99 : 1$ の気相と相平衡にある混合ガスハイドレート中の組成は P2F Hydrate Calculator (Kunneman and Sum, 2025) の計算によると $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 = 68 : 32$ である. すなわち結晶核生成時は CH_4 が S_{II} ケージ, C_3H_8 が L_{II} ケージを占有する棲み分けが成立しうる組成である. 従ってゲスト分子の凝集によって形成される Blobが最も早く安定になる条件であると考えられ, 核生成頻度 J が最も大きくなったのではないかと推測される.

以上が $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ 混合ガスハイドレートの核生成プロセスモデルであるが, ここで核生成頻度の圧力・温度依存性についても考えなければならない. ガスハイドレートの核生成過程を考える際, 一般的に核生成に関するパラメータとして臨界核半径 R^* がある (Ankiam and Firoozabadi, 2004).

$$R^* = 2 \gamma v_w / \Delta\mu_w \quad (7)$$

ここで v_w はハイドレート層の水の部分モル体積, γ は気液界面張力, $\Delta\mu_w$ は水の化学ポテンシャル差を示す. $\Delta\mu_w$ が核生成の駆動力であることを考えると, この式から, σ が大きいほど R^* が小さくなり, 核生成が起こりやすくなると考えられ, 核生成頻度の圧力依存性が定性的に説明できる. また γ の値も定数ではなく, 圧力の影響を受けることが知られている. Naeiji et al. (2019) によると, 単一ガス

でも混合ガスでも、ガスの圧力が上がると γ の値が小さくなることが示されている。従って高圧ほど R^* がさらに小さくなり、より核生成しやすくなるため J の値が大きくなると考えられ、本研究の結果を定性的に支持する。そして核生成モデルとしてBlob仮説を考慮すると、アモルファス相に凝集するゲスト分子の数密度が高圧ほど高くなるのが期待されるので、エネルギー的に安定なBlobを構成する確率が高まるだろうと期待される。

しかし温度依存性については、結晶化駆動力の考察からは逆の結果となった。また上述するように、式(7)から R^* の大きさは温度が高いほど大きくなり、エネルギーバリアが高くなることが予測される(Ke et al., 2019)。これは、本研究結果とは逆の傾向である。この食い違いを検討するため、実験方法を見直した。本研究では核生成時刻として、系内である程度の量の結晶が生成し、圧力の減少や温度の上昇が計測できる状態を定義している。そのためこの温度依存性は、核生成過程だけでなく、続くバルク結晶成長過程の両方を含んでいると考えた。すなわち核生成頻度 J は、臨界核の生成に関する情報ばかりではなく、初期の結晶成長過程までを含めた時間に関するものであることが考えられる。後者のガスハイドレート結晶成長プロセスは熱活性化過程であることから、高温ほど速いプロセスになることは定性的に整合する。また前者の核生成過程に関しては、上述したBlob仮説を考慮すると、高温ほど凝集体であるBlob内での分子の再編成頻度が高くなり、より早くエネルギー的に安定な構造にたどり着くことができる可能性はある。なお、Uchida et al. (2025)で示された結果は温度依存性を求める実験ではなかったため、定量的な議論をするには不十分であることには注意が必要である。それでも1K程度の違いで J の値がけた違いに変化することから、定性的に温度の効果を考察しておく必要がある。

4. まとめと今後の課題

著者らは、ガスハイドレートの解離水中にUFBを発見(Uchida et al., 2016)して以来、ガスハイドレートの結晶成長研究の中で残されていた課題であった核生成の研究に取り組み始めた。それまでは、「核生成は確率的な現象なので、数式化することは困難である」と考えていたのだが、10回以上繰り返し実験データを積み重ねると、核生成頻度分布という形で定量比較ができることがわかってきた。もちろん10回より100回の方が精度は高まるが、高压容器をひたすら開閉してじっと待つ実験はそれなりに忍耐を

必要とするものであるため、10回を最低限の回数として設定している(Uchida et al., 2018)。

単一ガスハイドレートの研究から、UFBによる核生成促進効果が様々なゲスト分子で確かめられたことから、最近ではメモリー効果の要因仮説として「UFB説」が認知されるようになった(Maeda, 2018; Wei and Maeda, 2023)。しかし、UFBがどのように核生成を促進しているかについては、未だ推測の域を出ていない。特にUFBの表面が気・液界面であることから、ここが核生成サイトになっている可能性がある。しかしそれを実験的に支持する結果は、まだ明瞭には得られていない。UFBの核生成促進効果の大きな条件において、UFB数密度を変化させるなどの工夫や、直接観測する手法の開発が必要だろう。

混合ガスハイドレートの核生成頻度は、当初の予想に反して、単一ガスハイドレートのものより大きくなる条件が発見された。CH₄ハイドレートよりも少しC₃H₈を含んだガスの方が核生成しやすいということは経験的に知られていたが、筆者らの研究により定量的に捉えることに成功した。一方でUFBの核生成促進効果が、組成依存性や過飽和度依存性に比べて不明瞭になったことも、重要な発見であった。すなわちUFBの核生成促進効果と、混合ガスによる核生成促進効果とは、異なるプロセスである可能性が示唆された。今後は、UFBの効果についてより詳細に検討する必要がある。

本稿では、天然ガスの主成分であるCH₄とC₃H₈に焦点を当てた研究を紹介した。今後は同様にCH₄+C₂H₆混合ガス系や、CH₄+C₂H₆+C₃H₈の3種混合ガス系などに発展させて、核生成プロセスの変化を調べる必要があるだろう。特にCH₄+C₂H₆系はsI構造を主としてとるが、組成によってはsII構造を取る(Subramanian et al., 2000; Uchida et al., 2002)など、バルク結晶の安定相も変化するところから、核生成段階では非常に複雑なプロセスが生じていることが予想される。こうしたプロセスをその場観察できるような計測手段を導入して、実験的なエビデンスをそろえつつ、計算機シミュレーションの結果などと対比させながら核生成メカニズムを明らかにしていく必要があるだろう。そうすれば、UFBの核生成促進機能を解明する糸口がつかめるかもしれない。

謝辞

本研究は、2022年度北海道ガス大学研究支援制度「環境調和型天然ガスハイドレート生成促進技術の開発(2)～混合ガスの効果とUFBの効果の解明～」および令和3年度公

益財団法人新井財団研究助成[特別]「天然ガスハイドレート生産ライン中の結晶再生成を抑制する技術の検討」より Financial supportsを受けた。また本研究は、北海道大学低温科学研究所共同研究(22S002, 23S002, 24S002, 25S001)における有意義な議論を経て推進された。

混合ガスの組成分析は、産業技術総合研究所との共同研究「混合ガスハイドレートの生成制御技術に関する研究」において、大島主任研究員に行っていただいた。Dr. John A. Ripmeester, Prof. Saman Alavi, Prof. Nobuo Maeda各氏には、ガスハイドレート解離水中のUFBの存在について、さらにはUFBの核生成促進効果について、的確なアドバイスをいただいた。Prof. Amadeu K. Sumには、生成実験の数値データを提供していただき、また新しい平衡条件プログラムを使用させていただいた。そして得られた結果についても、有益な議論をしていただいた。ここに記して感謝する。

参考文献

- Ankiam, M.R. and A. Firoozabadi (2004) Driving force and composition for multicomponent gas hydrate nucleation from supersaturated aqueous solutions, *J. Chem. Phys.*, **121** (23), 11867-11875.
- Bagherzadeh, S.A., S. Alavi, J. Ripmeester, and P. Englezos (2015) Formation of methane nano-bubbles during hydrate decomposition and their effect on hydrate growth, *J. Chem. Phys.*, **142**, 214701.
- Bai, D., G. Chen, X. Zhang, and W. Wang (2012) Nucleation of the CO₂ hydrate from three-phase contact lines. *Langmuir*, **28** (20), 7730–7736.
- Bishnoi, P.R. and V. Natarajan (1996) Formation and decomposition of gas hydrates. *Fluid Phase Equilib.*, **117** (1–2), 168–177.
- Buchanan, P., A.K. Soper, H. Thompson, R.E. Westacott, J.L. Creek, G. Hobson, and C.A. Koh (2005) Search for memory effects in methane hydrate: structure of water before hydrate formation and after hydrate decomposition. *J. Chem. Phys.*, **123** (16), 164507.
- Castellani, B., E. Morini, M. Filippini, A. Nicolini, M. Palombo, F. Cotana, and F. Rossi (2014) Clathrate hydrates for thermal energy storage in buildings: overview of proper hydrate-forming compounds. *Sustainability*, **6**, 6815-6829.
- Chen, Y., C. Chen, A.K. Sum (2020) Propane and water: The cooperativity of unlikely molecules to form clathrate structures. *J. Phys. Chem. B*, **124**, 4661–4671.
- Chen, Y., C. Chen, A.K. Sum (2021) Molecular resolution into the nucleation and crystal growth of clathrate hydrates formed from methane and propane mixtures, *Cryst. Growth Des.*, **21**, 960-973.
- Christiansen, R.L. and E.D. Sloan, Jr. (1994) Mechanism and kinetics of hydrate formation. *Ann. NY Acad. Sci.*, **715**, 283-305.
- English, N.J. and J.M.D. MacEloy (2015) Perspectives on molecular simulation of clathrate hydrates: Progress, prospects and challenges, *Chem. Eng. Sci.*, **121**, 133-156.
- Falabella, B.J. (1975) A study of natural gas hydrates, Ph D Thesis, Univ. of Massachusetts, Amherst, MA, U.S.A.
- He, Z., P. Linga, and J. Jiang (2017) What are the key factors governing the nucleation of CO₂ hydrate? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (24), 15657–15661.
- Horiguchi, K., S. Watanabe, H. Moriya, S. Nakai, A. Yoshimitsu, and A. Taoda (2011) Completion of natural gas hydrate (NGH) overland transportation demo project. In *Proc. 7th Int. Conf. on Natural Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, July 17-21, 371.
- Jacobson, L.C., W. Hujo, V. Molinero (2010a) Amorphous precursors in the nucleation of clathrate hydrates. *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (33), 11806–11811.
- Jacobson, L.C., W. Hujo, V. Molinero (2010b) Nucleation pathways of clathrate hydrates: effect of guest size and solubility. *J. Phys. Chem. B*, **114** (43), 13796–13807.
- Kashchiev, D. and A. Firoozabadi (2003) Induction time in crystallization of gas hydrates, *J. Cryst. Growth*, **250**, 499-515.
- Ke, W. T. M. Svartaas, and D. Chen (2019) A review of gas hydrate nucleation theories and growth models, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **61**, 169-196.
- Khurana, M., Z. Yin, and P. Linga (2017) A review of clathrate hydrate nucleation. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **5**, 11176-11203.
- Klapproth, A., R.O. Piltz, S.J. Kennedy, and K.A. Kozielski (2019) Kinetics of sII and mixed sI/sII, gas hydrate growth for a methane/propane mixture using neutron diffraction. *J. Phys. Chem. C*, **123**, 2703–2715.
- Kunneman, K. and A.K. Sum (2025) p2f-hydratecalc: A web Python-based tool for the prediction of natural gas hydrate equilibrium and inhibition. *SoftwareX*, **32**, 102422.
- Kvamme, B. A. (1996) New theory for the kinetics of hydrate formation. In: Monfort, J.P. (ed) *Proc. 2nd Int. Conf. Natural*

- Gas Hydrates*, 139.
- Lauricella, M., S. Meloni, N.J. English, B. Peters, and G. Ciccotti (2014) Methane clathrate hydrate nucleation mechanism by advanced molecular simulations. *J. Phys. Chem. C*, **118** (40), 22847–22857.
- Lederhos, J.P., J.P. Long, A. Sum, R.I. Christiansen, and E.D. Sloan, E.D. (1996) Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates. *Chem. Eng. Sci.*, **51** (8), 1221–1229.
- Li, Y., N. Wu, C.Q. He, Z. Sun, Z. Zhang, X. Hao, Q. Chen, Q. Bu, C. Liu, and J. Sun (2021) Nucleation probability and memory effect of methane-propane mixed gas hydrate, *Fuel*, **291**, 120103.
- Long, J. (1994) *Gas hydrate formation mechanism and kinetic inhibition*, PhD thesis of Colorado School of Mines, Golden, CO, U.S.A.
- Machida, H., T. Sugahara, and I. Hirasawa (2018) Memory effect in tetra-*n*-butyl ammonium bromide semiclathrate hydrate reformation: The existence of solution structures after hydrate decomposition, *Cryst. Eng. Comm.*, **20**, 3328–3334.
- Machida, H., T. Sugahara, H. Masunaga, and I. Hirasawa (2020) Calorimetric and small-angle X-ray scattering studies on the memory effect in the tetra-*n*-butylammonium bromide semiclathrate hydrate system, *J. Cryst. Growth*, **533**, 125476.
- Maeda, N. (2018) Interfacial nanobubbles and the memory effect of natural gas hydrates. *J. Phys. Chem. C*, **122**, 11399–11406.
- Makogon, Y.F. (1981) *Hydrates of Natural Gas*, PennWell Books, Tulsa, OK, U.S.A.
- Masuda, Y., T. Uchida, S. Nagakubo, M. Satoh (2016) Methane hydrates. In Crawley, G.M. (ed) *Fossil Fuels*, World Scientific Series in Current Energy Issues Vol. 1, Chap. 10, World Scientific Pub. Co. Pte. Ltd., Singapore, 289–327.
- Menezes, D.E.S., A.K. Sum, A. Desmedt, P.A. Pessôa filho, M.D. Robustillo Fuentes (2019) Coexistence of sI and sII in methane-propane hydrate former systems at high pressures, *Chem. Eng. Sci.*, **208**, 115149.
- Naeiji, P., T. K. Woo, S. Alavi, F. Varaminian, R. Ohmura (2019) Interfacial properties of hydrocarbon/water systems predicted by molecular dynamic simulations, *J. Chem. Phys.*, **150**, 114703.
- Natarajan, V., P. R. Bishnoi, and N. Kalogerakis (1994) Induction phenomena in gas hydrate nucleation. *Chem. Eng. Sci.* **49** (13), 2075–2087.
- Radhakrishnan, R. and B.L. Trout (2002) A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: application to CO₂ hydrate clathrates. *J. Chem. Phys.*, **B** (4), 1786–1796.
- Ripmeester, J.A. and S. Alavi (2016) Some current challenges in clathrate hydrate science: nucleation, decomposition and the memory effect. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **B**, 344–351.
- Roger, P.M. (2000) Methane hydrate, melting and memory. In: Holder, G.D., and P.R. Bishnoi, (eds) *From issue dedicated to gas hydrates: challenges for the future*, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **912**, 474–482.
- Schicks, J.M., and M. Luzi-Helbing (2015) Cage occupancy and structural changes during hydrate formation from initial stages to resulting hydrate phase, *Spectrochim. Acta. A: Molecul. Biomolecul. Spectro.*, **115**, 528–536.
- Schicks, J. M., R. Naumann, J. Erzinger, K.C. Hester, C.A. Koh, and E.D. Sloan (2006) Phase transitions in mixed gas hydrates: experimental observations versus calculated data. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11468–11474.
- Skovborg, P., H. J. Ng., P. Rasmussen, U. Mohn (1993) Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates, *Chem. Eng. Sci.*, **48** (3), 445–453.
- Sloan, E.D. Jr. (2003) Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*, **426**, 353–359.
- Sloan, E.D. Jr., and F. Fleyfel (1991) A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice, *AIChE J.*, **37** (9), 1281–1292.
- Sloan, E.D. and C. A. Koh (2007) *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, U.S.A.
- Smith, C., D. Pack, and A. Barifcani (2017) Propane, *n*-butane and *i*-butane stabilization effects on methane gas hydrates, *J. Chem. Thermodyn.*, **115**, 293–301.
- Sowa, B. and N. Maeda (2015) Statistical study of the memory effect in model natural gas hydrate systems, *J. Phys. Chem. A*, **119** (44), 10784–10790.
- Subramanian, S., R.A. Kini, S.F. Dec, and E.D. Sloan, Jr. (2000) Evidence of structure II hydrate formation from methane+ethane mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1981–1999.
- Takeya, S., A. Hori, T. Hondoh, and T. Uchida (2000) Freezing-memory effect of water on nucleation of CO₂ hydrate crystals, *J. Phys. Chem. B*, **104** (17), 4164–4168.
- Takeya, S., S. Muromachi, T. Maekawa, Y. Yamamoto, H. Mimachi, T. Kinoshita, T. Murayama, H. Umeda, D.-H. Ahn, Y. Iwasaki, H. Hashimoto, T. Yamaguchi, K. Okaya, and S. Matsuo (2017) Design of ecological CO₂ enrichment system for greenhouse production using TBAB + CO₂ semi-clathrate

- hydrate. *Energies*, **10**, 927.
- Toshev, S., A. Milchev, and S. Stoyanov (1972) Probabilistic aspects of the nucleation process, *J. Cryst. Growth*, **13-14**, 123-127.
- Uchida, T. T. Hirano, T. Ebinuma, H. Narita, K. Gohara, S. Mae, and R. Matsumoto (1999) Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates, *AIChE J.*, **45** (12), 2641-2645.
- Uchida, T., S. Takeya, Y. Kamata, I.Y. Ikeda, J. Nagao, T. Ebinuma, H. Narita, O. Zatssepina, and B.A. Buffett (2002) Spectroscopic observations and thermodynamic calculations on clathrate hydrates of mixed gas containing methane and ethane: determination of structure, composition and cage occupancy. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12426-12431
- Uchida, T., S. Takeya, Y. Kamata, R. Ohmura, and H. Narita (2007) Spectroscopic measurements on binary, ternary, and quaternary mixed-gas molecules in clathrate structures, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **46** (14), 5080-5087.
- Uchida, T., K. Yamazaki, and K. Gohara (2016) Generation of micro- and nano-bubbles in water by dissociation of gas hydrates. *Korean J. Chem. Eng.* **33** (5), 1749-1755.
- Uchida, T., K. Yamazaki, and K. Gohara (2018) Gas nanobubbles as nucleation acceleration in the gas-hydrate memory effect. *J. Phys. Chem. C*, **120** (47), 26620-26629.
- Uchida, T., H. Miyoshi, R. Sugibuchi, A. Suzuta, K. Yamazaki, and K. Gohara (2020) Contribution of ultra-fine bubbles to promoting effect on propane hydrate formation. *Front. Chem.* **8**, 480.
- Uchida, T., H. Miyoshi, K. Yamazaki, and K. Gohara (2021) Promoting effect of ultra-fine bubbles on CO₂ hydrate formation. *Energies* **14**, 3386.
- Uchida, T., R. Sugibuchi, K. Yamazaki, and K. Gohara (2022) Nucleation behavior of single-gas hydrates in the batch-type stirred reactor and their promotion effect with ultrafine bubbles: a mini review and perspectives, *Energy & Fuels* **36**, 10444-10457.
- Uchida, T., R. Sugibuchi, M. Hayama, and K. Yamazaki (2024) Supersaturation dependent nucleation of methane + propane mixed-gas hydrate, *J. Chem. Phys.*, **160** (7), 074502.
- Uchida, T., M. Hayama, M. Oshima, and K. Yamazaki (2025) Nucleation probability of methane + propane mixed-gas hydrate depending on gas composition, *Energy Fuels*, **39**, 4782-4789.
- Vatamanu, J. and P.G. Kusalik (2010) Observation of two-step nucleation in methane hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (45), 15065-15072.
- Veluswamy, H. P. and P. Linga (2021) Natural gas hydrate formation using saline/seawater for gas storage application. *Energy Fuels*, **35**, 5988-6002.
- Wei, Y., N. Maeda (2023) Mechanisms of the memory effect of clathrate hydrates, *Chem. Eng. Sci.*, **270**, 118538.
- Yagasaki, T., M. Matsumoto, Y. Andoh, S. Okazaki, and H. Tanaka (2014) Effect of bubble formation on the dissociation of methane hydrate in water: A molecular dynamic study, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 1900-1906.
- Zhang, Z., G.-J. Guo, N. Wu, and P.G. Kusalik (2020) Molecular insights into guest and composition dependence of mixed hydrate nucleation, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 25078-25086.

セミクラスレートハイドレートのメモリ効果と 溶液に残る残余構造

菅原 武¹⁾, 町田 博宣²⁾, 南川 和夫¹⁾, 嶋田 仁¹⁾, 平井 隆之¹⁾

2025年8月26日受付, 2025年10月9日受理

我々は、プロセス冷却における冷熱源や物流での保冷用途を想定し、冷熱を供給する潜熱蓄熱材として、セミクラスレートハイドレート (SCH) に注目してきた。実用上の大きな課題の一つがSCH再生過程における大きな過冷却であり、過冷却を抑制する方法の一つとしてメモリ効果を研究してきた。その結果、メモリ効果の主たる発現要因は溶液内に残るSCH結晶由来の残余溶液構造 (クラスターと呼ぶ) であり、溶液内において、クラスターの寿命を延ばし、クラスターの数密度を早期に高めることが過冷却の抑制につながることを示した。

Memory effect in semiclathrate hydrate reformation derived from residual solution structures

Takeshi Sugahara¹⁾, Hironobu Machida²⁾, Kazuhiro Minamikawa¹⁾, Jin Shimada¹⁾, Takayuki Hirai¹⁾

We have focused on semiclathrate hydrates (SCHs) as latent heat storage materials, considering their potential use as cold energy sources for process cooling and as refrigerants in logistics. One of the major practical issues is a large degree of supercooling during the SCH reformation. We have investigated the “memory effect” as a way to suppress supercooling. Our research reveals that the conclusive factor responsible for the memory effect is the presence of residual solution structure, called cluster, which originates from SCH crystals and remains in the aqueous solution. We have shown that extending the lifetime of clusters and/or precociously increasing their number density in the aqueous solution effectively help to suppress supercooling.

キーワード: セミクラスレートハイドレート, 潜熱蓄熱材, 溶液構造, メモリ効果, 過冷却,

Semiclathrate hydrate, latent heat storage material, solution structure, memory effect, supercooling

1. はじめに

物質の相変化にともない可逆的に熱エネルギーを吸収・放出する潜熱蓄熱材は、時間と空間をこえて、利用したいその時、その場所で、蓄えた温熱、冷熱を利用することが可能であり、効率的なエネルギー利用の観点から注目を集めている。これまで、空調システムなどへの冷熱利用に利

用されてきた潜熱蓄熱材は、0°Cで融解し、334 kJ/kgの熱を吸収する水である。氷蓄熱による空調では、この冷熱を利用して冷媒、室内空気の順に冷やしているが、20°C程度に空気を冷やすために0°Cの冷熱を供給する氷は、やや過剰な冷熱供給源といえる。しかも、0°Cで融解する氷は0°Cで凝固するわけではなく、最大で-20°C程度まで冷却する過冷却が必要であり、過冷却水の熱容量と過冷却度の積に

連絡先
菅原 武
大阪大学 大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域
〒560-8531 豊中市待兼山町1-3
Tel&Fax: 06-6850-6293
Email: sugahara.takeshi.es@osaka-u.ac.jp

1) 大阪大学 大学院基礎工学研究科
Graduate School of Engineering Science, The University of
Osaka, Toyonaka, Osaka, Japan
2) パナソニック株式会社
Panasonic Corporation, Moriguchi, Osaka, Japan

相当するエネルギーが必要である。室内空調を想定し熱交換におけるロスを考慮した場合、10～15℃前後で溶ける氷のような物質があれば、潜熱蓄熱による室内空調のエネルギー効率をあげることができる。この「10～15℃前後で溶ける氷のような物質」として、セミクラスレートハイドレート (semiclathrate hydrate, SCH) が注目された。

クラスレートハイドレートは、水分子が構築した籠の内部空隙にゲスト分子を包接した包接水和物である (Sloan and Koh, 2008)。多種多様な物質が、それぞれに必要な温度・圧力・組成条件を満たせば、ゲストとして籠の内部に包接される。ゲストとして、常温常圧で気体である物質だけでなく、液体であるテトラヒドロフランやアセトンのような水溶性有機物から、シクロペンタンやベンゼンなどの水と液液分離する有機物も含まれる。ゲスト物質の中で、第四級オニウム塩 (第四級アンモニウム塩や第四級ホスホニウム塩)、アミンなどは、ゲストとして籠に包接されながら、ホストである水分子とともに籠構造の構築にも参加する。このようなクラスレートハイドレートをセミクラスレートハイドレート (SCH)、もしくは、第四級オニウム塩は水溶液中で電離してイオンとなるため、Ionic clathrate hydrate (ICH) とも呼ばれる。第四級オニウム塩をゲスト物質として水溶液を調製し冷却すると、大気圧下で安定なSCHが生成する。ほとんどのSCHは一致溶解型 (SCH結晶を構成する組成 (量論組成) と融液の組成が等しく、量論組成の水溶液ではSCHの分解によって水溶液の組成が変化しない) の相平衡関係を示す。第四級オニウム塩SCHの平衡温度 (分解温度) は、オニウム塩のアニオンとカチオンの組み合わせによって変化し、0～35℃の範囲で分解温度をデザインすることが可能である (Dyadin and Udachin, 1987; Matsuura et al., 2024)。やや例外的な組み合わせでは、68℃の分解温度をもつSCHも存在する (Mooth and Seidel, 1990)。0～35℃の範囲に分解温度をもつSCHの分解エンタルピー (分解潜熱) は200 kJ/kg前後 (Matsuura et al., 2024) であり、氷の融解エンタルピーの6割ほどの大きさである。

我々は、食品工場などのプロセス冷却の冷熱源や物流での保冷用途を想定して、SCHの分解エンタルピーに注目し、実用上の問題点であるSCH再生成過程の過冷却を抑制する技術の開発に取り組んだ。競合する蓄熱材料であるパラフィンなどとの比較から、SCHが優位性を維持するためには、無攪拌条件の実機スケールで、通常10～20 K程度の過冷却度を2 K程度にまで抑制することが好ましく (町田・菅原, 2024)、少なくとも5 K程度まで過冷却を抑制する必要がある。我々は、いくつかの方法で過冷却を抑制する研究を行ってきたが、ここではメモリ効果と呼ぶ温

度履歴現象について、我々が考えるメカニズムを紹介し、各種アニオンを用いてメモリ効果を保持する能力を比較した結果をまとめて報告する。

2. メモリ効果のメカニズム

2.1 メモリ効果とは

クラスレートハイドレートの分解によって得られた水溶液を用いてハイドレートを再生成させると、小さい過冷却度もしくは短い誘導時間で結晶化する。これをメモリ効果と呼ぶ。古くから、水溶液にハイドレート由来の残余構造 (Lederhos et al., 1996; Oshima et al., 2010) が存在することが要因であると考えられており、近年、ウルトラファインバブルが要因の一つである (Uchida et al., 2016) とも報告されている。ここでは、2つの説について、我々の実験結果を既報 (溶液の残余構造) と新たな実験結果 (ウルトラファインバブル) でそれぞれ紹介するが、その結果は、少なくともSCH系におけるメモリ効果の主たる要因が、ウルトラファインバブルではなく、残余構造由来であることを示している。

2.2 溶液構造と結晶化機構

古典的な「溶液からの結晶化モデル」では、溶液は溶質と溶媒が混合した均質なもので、溶液内で運動する溶質原子や分子が偶然あるサイズにまとまると結晶核となり、結晶核を中心に溶質が原子・分子単位で結晶に組み込まれ、結晶成長すると考えられている。したがって、結晶は溶質原子・分子が均質に充填された構造であると考えられる。

一方、原子や分子が会合した20 nmほどの分子集団 (クラスターと呼ぶ) が溶液内で存在し、原子・分子単位ではなくクラスターを構成単位とする非古典的な結晶化モデル (上田・広川・原納らの溶液構造モデル (Ueda et al., 1995) など) が報告されている (Jehannin et al., 2019)。まれに、クラスターは初期結晶核では? という質問を受けることがあるが、未飽和溶液においてもクラスターが観察され、過飽和状態における結晶化直前まで、20 nmのクラスターの数密度が増加し、系によっては、60-100 nmのクラスターの凝集体を形成する (Ueda et al., 1995) ことから否定される。単結晶X線回折測定で単結晶であると判断された結晶を高解像度の電子顕微鏡で観察すると、単結晶は粒子の集合体であり、その粒子サイズは、溶液中に見られるクラスターまたはクラスター凝集体と同じサイズであることから、溶液中に存在していたクラスター (またはその凝集体) が、ほぼそのまま結晶を構成する要素に

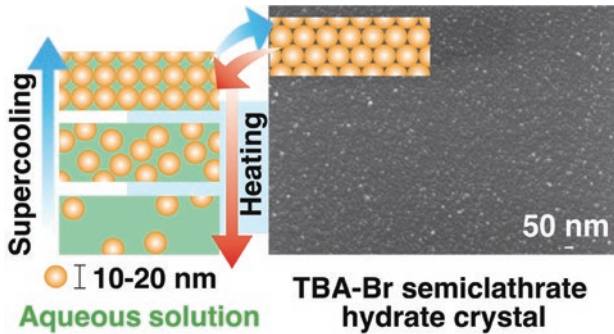


図1：TBA-Br SCHで見られた非古典的な「溶液からの結晶化過程と溶液への分解過程」の概略図。10-20 nmのクラスターが溶液中でも結晶中でも観察される。

Figure 1: Schematic illustration of the nonclassical crystallization and dissociation processes observed in the TBA-Br SCH system. The 10-20 nm clusters were observed in both the aqueous solution and the SCH crystal. Reproduced from Ref. (Machida et al., *CrystEngComm* **2018**, *20*, 3328–3334) with permission from the Royal Society of Chemistry.

なっていると考えざるを得ない (図1) (Ohgaki et al., 1992; Ueda et al., 1995; Machida et al., 2018)。

我々も、いくつかのSCH系において、溶液内におけるクラスターの観察、クラスターを構成単位とした結晶化機構を観察してきた (Machida et al., 2018, 2020, 2021, 2025)。そして、SCH分解後の溶液に残る残余構造がメモリ効果と関係していることを、凍結切断レプリカ法と電子顕微鏡による溶液の微細構造観察 (図2) (Machida et al., 2018) と小角X線散乱実験 (Machida et al., 2020)、微小熱示差走査熱分析 (Machida et al., 2020) などから明らかにしてきた。図2では、メモリ効果をもつ水溶液はクラスターで埋めつくされているが、ほぼ同一温度であるにもかかわらず、メモリ効果をもたない水溶液では、クラスターは疎らにしか存在しないことから、残余構造とメモリ効果の関係は明らかである。さらに、最近、液体セル透過電子顕微鏡を用いて、SCHの単結晶からクラスターを経て分解する過程を、ナノスケールの空間分解能で“その場観察”することにも成功した (Machida et al., 2025)。これらについては、原著もしくは最近の複数の解説 (菅原・町田, 2021; 菅原, 2025; 木村ら, 2025) を参照されたい。

2.3 ウルトラファインバブルの影響について

SCHは、ゲスト分子が常温常圧で気体である物質ではなくオニウム塩であるため、本来、SCHの生成・分解にウルトラファインバブルは無関係である。しかし、溶存空気がSCH生成・分解過程を経ることでバブルとなり、影響する可能性を検討する必要がある。SCHは水の蒸気圧レベ

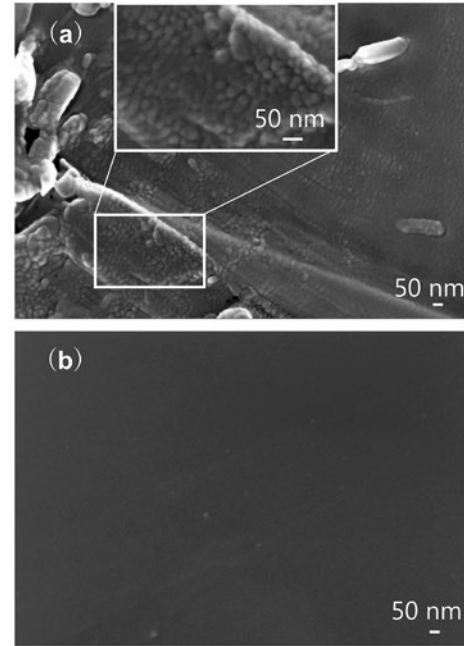


図2：メモリ効果をもつ水溶液 (a) ともたない水溶液 (b) から調製した凍結レプリカ膜の電子顕微鏡画像 (ともに水溶液の温度は280-281 Kでほぼ同じ)。メモリ効果をもつ水溶液ではクラスターで埋めつくされているが、ほぼ同一温度であるにもかかわらず、メモリ効果をもたない水溶液ではクラスターは疎らにしか存在しない。

Figure 2: Scanning electron microscopy (SEM) images of replica films prepared from the TBA-Br aqueous solution at 280-281 K with (panel a) and without (b) the memory effect. The microstructure (clusters were densely arranged) of the supercooled aqueous solution with the memory effect (a), in spite of a similar temperature, is completely different from that without memory effect (b). Reproduced from Ref. (Machida et al., *CrystEngComm* **2018**, *20*, 3328–3334) with permission from the Royal Society of Chemistry.

ルの減圧環境下であっても生成するため、比較的容易に、SCH再生成におけるメモリ効果に及ぼすバブル (ウルトラファインバブルを含む) の影響を調べることができる。本研究では、図3 (a) に示すような減圧環境を保持できる容器を用いて、凍結脱気法を繰り返すことによって溶存空気を完全に排除した。このように水溶液の蒸気圧のみ存在する環境での測定と、溶存空気を含む水溶液の大気圧下における測定とを並行して同時にメモリ効果に関する測定を行い、結果を比較した。

実験には、ジカルボン酸アニオンである酒石酸イオンを含む酒石酸テトラブチルアンモニウム ((TBA)₂-Tar) SCH (平衡温度 $T_{eq} = 279.54$ K) を用いた。(TBA)₂-Tar SCHの結晶化は、メモリ効果のない状態では 268.0 ± 1.5 K (過冷却度 11.5 ± 1.5 K) であるが、メモリ効果により 274.2 ± 1.5 K (過冷却度 5.3 ± 1.5 K) で結晶化すると報告されている (Minamikawa et al., 2024)。実験結果を図3 (b) に示す。溶存空気の有無に

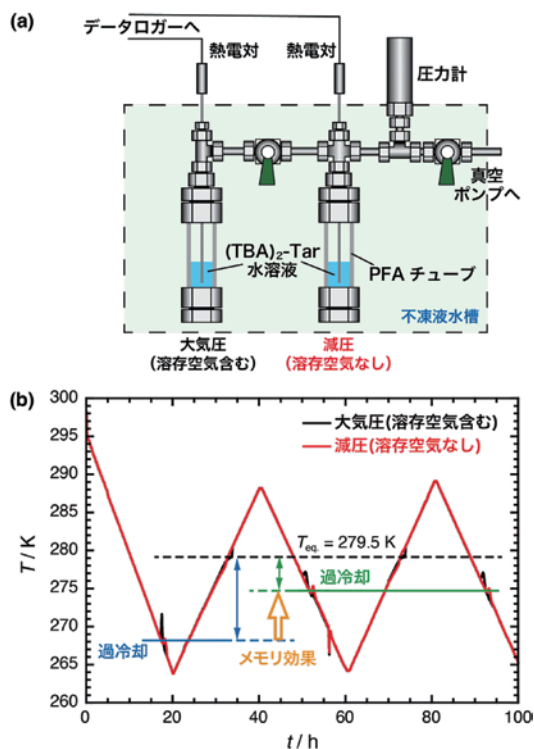


図3：(TBA)₂-Tar SCH系におけるメモリ効果に及ぼす溶存空気の影響 (a) 実験装置の概略図, (b) 実験結果. 溶存空気の有無によらずメモリ効果は発現する.

Figure 3: Effect of air dissolved in the sample solution on the memory effect in the (TBA)₂-Tar SCH formation (a) schematic illustration of experimental setup (b) experimental results. The memory effect appears independent of the existence of air.

よらず, SCHを経験していない初回冷却過程では268 K付近で結晶化, 昇温してSCHを完全分解後288 Kや289 Kまで昇温し再冷却した場合, 275±1 Kで結晶化した. この結果は, SCHの再生成過程におけるメモリ効果に溶存空気の有無は影響せず, ウルトラファインバブルは, 少なくともSCH系において, メモリ効果を引き起こす主要因ではないことを示している. よって, 以降の実験については, 溶存空気の影響を考慮せず, 大気圧下で実施した.

3. メモリ効果に及ぼすゲストアニオン種の影響

3.1 実験方法

測定するSCH系として, カチオンはTBA⁺で固定し, アニオン種を変えた複数種の試料を用いた. 各SCH系の量論組成で調製した試料水溶液を約1 cm³ずつ15本のスクリー管に小分けにし, 恒温槽に設置した. スクリュー管のフタを通して, 溶液に直接, 熱電対を挿入した. なお, スクリュー管のフタの熱電対貫通部は完全に封じ, 熱電対先端位置はサンプル管の底に接触しないぎりぎりの高

表1：TBA-anion SCH系における平衡温度 (T_{eq}) とメモリ効果の最大保持温度 (T_{border} , 保持時間30分)

Table 1: Equilibrium temperature (T_{eq}) of TBA-anion SCHs and border temperature (T_{border}) where the memory effect can be retained for 30 min.

anion	T_{eq} / K	T_{border} / K	$(T_{border}-T_{eq})$ / K
tartarate (Tar)	279.5 ^{a,c}	290.7±0.5 ^h	11.2±0.5
malate (Mala)	284.2 ^a	291.7±0.5 ^h	7.5±0.5
succinate (Suc)	286.1 ^{a,b}	292.7±0.5 ^h	6.6±0.5
glutarate (Glu)	293.4 ^d	< 294.2 ^e	< 0.8
malonate (Mal)	287.6 ^d	292.7±0.5	5.1±0.5
formate (For)	285.0 ^d	287.7±0.5	2.7±0.5
acetate (Ace)	288.0 ^c	289.7±0.5	1.7±0.5
propionate (Pro)	291.3 ^d	< 292.2	< 0.9
lactate (Lac)	284.8 ^f	288.7±0.5	3.9±0.5
citrate (Cit)	286.0 ^g	291.7±0.5 ^e	5.7±0.5

^a Nakayama and Watanabe, 1978; ^b Dyadin and Udachin, 1987; ^c Minamikawa et al., 2023; ^d Dyadin et al., 1984; ^e Nakayama and Torigata, 1984; ^f Muromachi et al., 2014; ^g Minamikawa et al., 2025; ^h Minamikawa et al., 2024

さとした. 結晶化温度は, SCH生成熱により溶液内の温度が急上昇した際のオンセット温度とした. 各SCH系について, 15本のサンプルを室温から263 Kまで冷却し結晶化させた後, 0.2 K/minの速度でSCH平衡温度 (T_{eq}) をこえて昇温保持温度 (T_{target}) まで昇温し, T_{target} で30分間温度を保持した. その後, 0.1 K/minの速度で再冷却し再び結晶化させた. T_{target} を1.0 Kずつ上昇させながら昇温・冷却を繰り返す. 各 T_{target} で保持したことによるメモリ効果への影響を調べた (Minamikawa et al., 2024). メモリ効果保持能力の指標として, 保持時間を30分としたときのメモリ効果を保持できる最大温度 (T_{border}) と平衡温度 (T_{eq}) の差 ($T_{border}-T_{eq}$) を用いた.

3.2 アニオン種とメモリ効果保持温度の関係

TBA-Br SCH (平衡温度285.7 K) では, 平衡温度より0.5 K高い温度で30分保持した後にメモリ効果が発現したが, 平衡温度より1.5 K高くすると20秒程度しかメモリ効果を保持できなかった (Machida et al., 2018). 一方, 平衡温度より10 K高温で30分間温度を保持しても, メモリ効果を保持する系があることを報告してきた (Minamikawa et al., 2024). このように同程度の平衡温度を有するSCH系で比較しても, アニオン種によってメモリ効果を保持できる最大温度は大きく異なる. 例として, 15個のスクリー管で測定した, 保持時間を30分としたときの昇温保持温度 (T_{target}) とメモリ効果の関係, ならびにメモリ効果を保持できる最大温度 (T_{border}) を図4に示す. また, その他のSCH

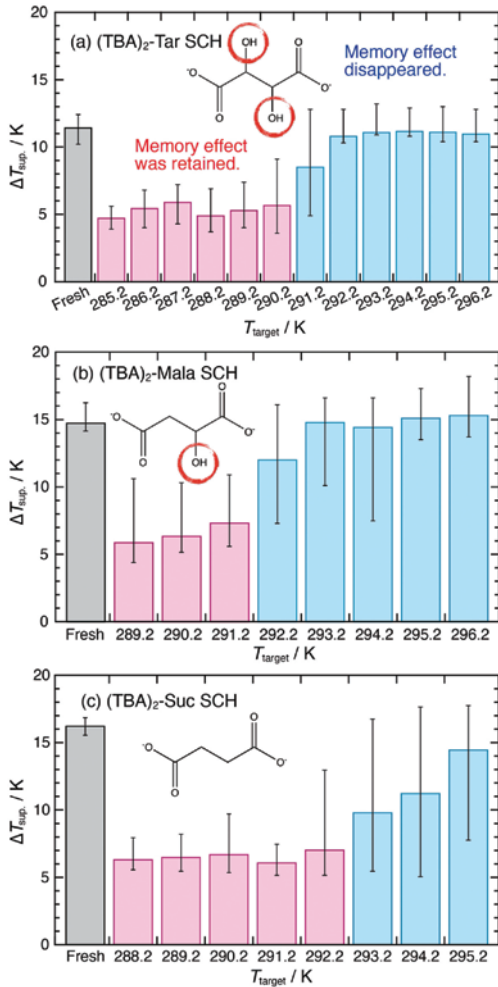


図4：各SCH生成過程における過冷却度 (ΔT_{sup}) に対する昇温保持温度 (T_{target}) の影響 (a) $(\text{TBA})_2\text{-Tar}$ SCH, (b) $(\text{TBA})_2\text{-Mala}$ SCH, (c) $(\text{TBA})_2\text{-Suc}$ SCH

各昇温保持温度で30分間温度を保持している。

Figure 4: Effect of target temperatures (T_{target}) on the degree of supercooling (ΔT_{sup}) in the SCH formation of (a) $(\text{TBA})_2\text{-Tar}$, (b) $(\text{TBA})_2\text{-Mala}$, and (c) $(\text{TBA})_2\text{-Suc}$. The temperature was held for 30 min at each T_{target} .

The Figure 4 of reference (Minamikawa et al., 2024) was slightly modified. Reprinted with permission from (Minamikawa et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2024**, 63, 18435–18440). Copyright (2024) American Chemical Society.

系について、同様の測定方法で得られた結果を表1にまとめる。傾向として、平衡温度 (T_{eq}) が高いSCH系では、メモリ効果が発現しないか、その保持能力が低かった。また、カルボン酸アニオン系において、メモリ効果の発現が確認できたSCHはいずれもtetragonal構造であり、一方でプロピオン酸 (Pro)・グルタル酸 (Glu) などcubic構造を持つSCH系はtetragonal構造のSCH系に比べてメモリ効果が存在しないか極めて弱い。これはcubic構造を持つSCH系が平衡温度が比較的高くなる傾向にあることと関係しているかもしれない。

モノカルボン酸アニオン (For, Ace, Pro) とジカルボン酸アニオン (Mal, Suc, Glu) について、メモリ効果が発現する温度域に同程度の平衡温度を持つSCHを比較したところ、ジカルボン酸アニオンを含むSCHはメモリ効果の保持能力が高く、カルボン酸アニオン種に水酸基を含む場合 (Lac, Mala, Tar, Cit) は、さらにメモリ効果保持能力が向上した。図4ならびに表1に示したように、 $(\text{TBA})_2\text{-Suc}$ に1つずつ水酸基を増やすにつれて、 $(\text{TBA})_2\text{-Mala}$, $(\text{TBA})_2\text{-Tar}$ とメモリ効果保持能力が向上したことがその一例である。これらの結果は、平衡温度が単にメモリ効果の保持能力の序列を決めるものではないことを示し、加えて、水素結合性部位をもつアニオン種と水分子の相互作用によりSCH分解後の残余構造の熱安定性が向上していることを示唆している。ハライド系であるTBA-Br SCHにおいて、メモリ効果が極めて弱いのは、SCH結晶内や水溶液におけるBrアニオン周りの水分子の運動性(いわゆる「負の水和」)が原因で残余構造が容易に崩壊するためと思われる (Shimada et al., 2023)。

3.3 メモリ効果の持続時間

これまで、各SCHの平衡温度を越え、SCHが完全に分解した後に昇温保持温度 (T_{target}) で30分間温度を保持し、再度冷却をすることでメモリ効果の有無を調べてきた。先述の通り、我々の実験結果 (Machida et al., 2018, 2020) から、メモリ効果はSCH分解後も溶液内に残る残余構造に起因する温度履歴現象の一種である。SCH分解後の保持時間を長くすると残余構造が解消する方向にすすむことは想像に難しくなく、SCH分解後の溶液が、どれくらいの間、メモリ効果を保持できるのか興味深い。ここでは、強いメモリ効果を示した $(\text{TBA})_2\text{-Tar}$ SCH系において、保持時間を変化させた実験を行った (Minamikawa et al., 2024)。なお、この持続時間に関する実験のみ、微小熱示差走査熱量計 (Setaram MicroDSC VII) にて測定を行った。

結果を図5に示す。メモリ効果が発現すると274 K付近に結晶化に伴う発熱ピーク (結晶化温度 T_{cry}) が観察される。昇温保持温度 (T_{target}) が288.2 Kならびに289.2 Kにおいて、それぞれの温度で8時間、5時間保持した後でも安定してメモリ効果を発現した。一方、290.2 Kで、30分間保持した場合はメモリ効果を発現したが、1時間保持した場合にはメモリ効果は消失し、結晶化温度 (T_{cry}) は268 K付近となった。図4ならびに表1で示したように、 $(\text{TBA})_2\text{-Tar}$ SCH系では、保持時間30分の場合におけるメモリ効果を保持できる最大温度 (T_{border}) は290.7±0.5 Kである。この結果は、昇温保持温度 (T_{target}) が T_{border} に近づくにつれて、メモリ効果の寿命は短くなることを示唆している。

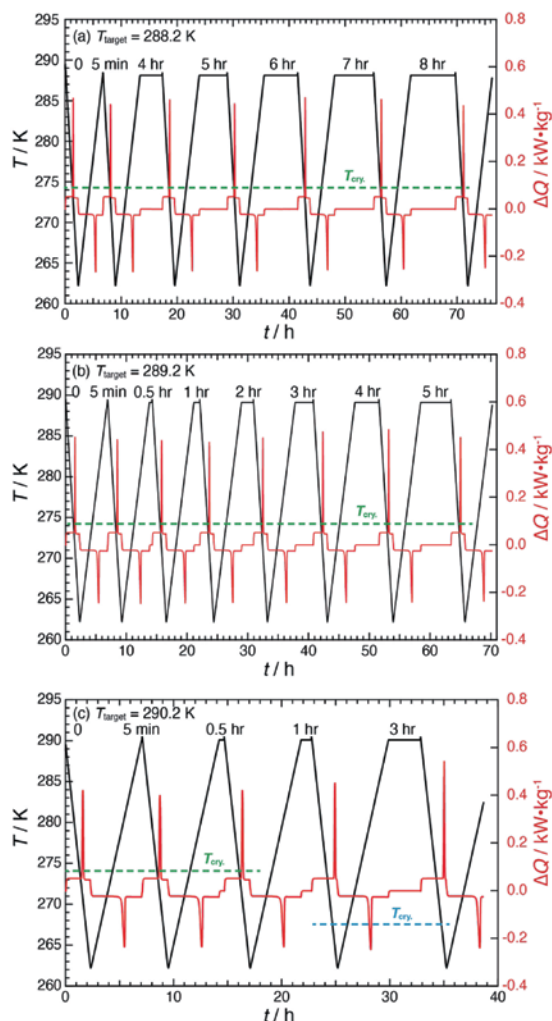


図5 : (TBA)₂-Tar SCH系において288.2 K, 289.2 K, 290.2 Kの各昇温保持温度 (T_{target}) で保持した場合のメモリ効果に関するDSC測定結果 (T_{cry} は結晶化温度)

Figure 5: DSC results of the memory effect in the (TBA)₂-Tar SCH reformation at target temperatures (T_{target}) of 288.2, 289.2, and 290.2 K. T_{cry} stands for the formation temperature of (TBA)₂-Tar SCH. Reprinted with permission from (Minamikawa et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2024**, *63*, 18435–18440). Copyright (2024) American Chemical Society.

4. おわりに

本稿では、SCHを潜熱蓄熱材料として利用するために不可欠な課題である過冷却を抑制する技術について、溶液に残る残余構造とメモリ効果の観点から解説した。これまでに明らかにしてきたSCHの結晶生成過程(Machida et al., 2018) を考えると、過冷却を抑制するためには、クラスター生成を促進するかクラスターの寿命を延ばし、溶液内でクラスターの数密度をいち早く増加させることが重要である。メモリ効果は、このクラスターの高寿命化に関係するものである。ここでは、いくつかの既報と新

しい結果を加えて、SCH系におけるメモリ効果のメカニズムを概説し、各種アニオンを用いたSCH系におけるメモリ効果保持能力を比較した。

一方で、メモリ効果と異なる方法でクラスター生成を促進させた例として、第四級アンモニウム塩水溶液中で調製可能な銀超微粒子とフッ化テトラブチルアンモニウム(TBA-F)を使った報告(Machida et al., 2021)がある。銀イオンとの間で難溶性塩が生成せず、メモリ効果の保持能力が強くない、平衡温度が290 K以下のSCH系では、この銀超微粒子とTBA-F方法が有効であろう。

得られた成果を用いて、283 K前後の温度で冷却する食品製造プロセス等への適用を想定した模擬システムによる実証試験が実施された(町田・菅原, 2024)。使用したSCHは従来材料のペンタデカンより1.3倍の蓄熱密度を有し、過冷却を2 K程度に抑制した結果、SCHを再生成する蓄冷時の消費電力を大幅に低減することに成功した(町田・菅原, 2024)。潜熱蓄熱材料の利点である「時間と空間を超えた熱利用」を有効に利用しつつ、メモリ効果や銀超微粒子を用いて過冷却を抑制可能なSCHを用いることで、未利用熱エネルギーの有効活用にご貢献できればと考えている。

謝辞

本研究の一部は、産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けた熱エネルギーマネジメント材料技術研究組合(TherMAT)プロジェクト(JPNP15007)、ならびにJSPS科研費(JP18K05032, JP22K05050, JP21J20788, JP22KJ2069)の助成を受けた。また、大阪大学 大学院基礎工学研究科Gas-Hydrate Analyzing System (GHAS)の技術的サポートを受けた。ここに、感謝の意を表す。

参考文献

- Dyadin, Y. A., Gaponenko, L. A., Aladko, L. S., and Bogatyryova, S. V. (1984) Clathrate Hydrate of Tetrabutylammonium Carboxylates and Dicarboxylates. *J. Incl. Phenom.*, **2**, 259–266.
- Dyadin, Y. A. and Udachin, K. A. (1987) Clathrate Polyhydrates of Peralkylonium Salts and their Analogs. *J. Struct. Chem.*, **28**, 394–432.
- Jehannin, M., Rao, A., and Cölfen, H. (2019) New Horizons of Nonclassical Crystallization. *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 10120–10136.
- 木村勇気, 菅原 武, 町田博宣 (2025) セミクラスレートハ

- イドレートの非古典的分解過程. クリーンエネルギー, **34**, 54–58.
- Lederhos, J. P., Long, J. P., Sum, A. K., Christiansen, R. L., and Sloan E. D. Jr. (1996) Effective Kinetic Inhibitors for Natural Gas Hydrates. *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 1221–1229.
- Machida, H., Sugahara, T., and Hirasawa, I. (2018) Memory Effect in Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Semiclathrate Hydrate Reformation: the Existence of Solution Structures after Hydrate Decomposition, *CrystEngComm*, **20**, 3328–3334.
- Machida, H., Sugahara, T., Masunaga, H., and Hirasawa, I. (2020) Calorimetric and Small-angle X-ray Scattering Studies on the Memory Effect in the Tetra-*n*-butylammonium Bromide Semiclathrate Hydrate System, *J. Cryst. Growth*, **533**, 125476.
- Machida, H., Sugahara, T., and Hirasawa, I. (2021) The Moment of Initial Crystallization Captured on Functionalized Nanoparticles, *Commun. Mater.*, **2**, 66.
- 町田博宣, 菅原 武 (2024) 蓄冷材としてのクラスレートハイドレートの可能性. えねるみくす, **103**, 173–178.
- Machida, H., Sugahara, T., Hata, H., Ueda, T., Yamazaki, T., and Kimura, Y. (2025) Transmission Electron Microscopy Imaging of Cluster Unit Dissolution from a Single Crystal of Tetra-*n*-butylammonium Fluoride Semiclathrate Hydrate for Latent-Heat Storage Material. *ACS Appl. Nano Mater.*, **8**, 5919–5925.
- Matsuura, R., Maruyama, M., and Ohmura R. (2024) Review of Ionic Semiclathrate Hydrates as Thermal Energy Storage Materials: Properties and Applications. *ACS Appl. Eng. Mater.*, **2**, 503–520.
- Minamikawa, K., Shimada, J., Sugahara, T., and Hirai, T. (2023) Thermodynamic Properties of Tetra-*n*-butylammonium and Tetra-*n*-butylphosphonium Hydroxycarboxylate Semiclathrate Hydrates. *J. Chem. Eng. Data*, **68**, 3492–3498.
- Minamikawa, K., Shimada, J., Sugahara, T., and Hirai, T. (2024) Effect of Anions on the Memory Effect in the Tetra-*n*-butylammonium Dicarboxylate Semiclathrate Hydrate Reformation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **63**, 18435–18440.
- Minamikawa, K., Shimada, J., Sugahara, T., and Hirai, T. (2025) Tetra-*n*-butylammonium Tricarboxylate Semiclathrate Hydrates as Phase Change Materials: Phase Equilibrium Relations and Memory Effect in Reformation. *Energy Fuels*, **39**, 7104–7109.
- Mooth, D. and Seidel, R. (1990) Polyhedral Clathrate Hydrates of a Strong Base: Phase Relations and Crystal Structures in the System Tetramethylammonium Hydroxide-Water. *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, **8**, 139–157.
- Muromachi, S., Abe, T., Yamamoto, Y., and Takeya, S. (2014) Hydration structures of lactic acid: characterization of the ionic clathrate hydrate formed with a biological organic acid anion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 21467–21472.
- Nakayama, H. and Watanabe, K. (1978) Hydrates of Organic Compounds. III. The formation of Clathrate-like Hydrates of Tetrabutylammonium Dicarboxylates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2518–2522.
- Nakayama, H. and Torigata S. (1984) Hydrates of Organic Compounds. V III. The Effect of Carboxylate Anions on the Formation of Clathrate Hydrates of Tetrabutylammonium Carboxylates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 171–174.
- Ohgaki, K., Hirokawa, N., and Ueda, M. (1992) Heterogeneity in Aqueous Solutions: Electron Microscopy of Citric Acid Solutions. *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1819–1823.
- Oshima, M., Shimada, W., Hashimoto, S., Tani A., and Ohgaki, K. (2010) Memory Effect on Semi-clathrate Hydrate Formation: A Case Study of Tetragonal Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Hydrate. *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 5442–5446.
- Shimada, J., Tani, A., Yamada, T., Sugahara, T., Hirai, T., and Okuchi, T. (2023) Quasi-elastic neutron scattering studies on fast dynamics of water molecules in tetra-*n*-butylammonium bromide semiclathrate hydrate. *Appl. Phys. Lett.*, **123**, 044104.
- Sloan, E. D. and Koh, C. A. (2007) *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed. CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- 菅原 武, 町田博宣 (2021) セミクラスレートハイドレート分解後の残余溶液構造と結晶生成ヒステリシスの関係. *Jpn. J. Multiphase Flow*, **35**, 516–524.
- 菅原 武 (2025) セミクラスレートハイドレート再生成を容易にする残余溶液構造: メモリ効果. 生産と技術, **77**, 77–79.
- Uchida, T., Yamazaki, K., and Gohara, K. (2016) Gas Nanobubbles as Nucleation Acceleration in the Gas-Hydrate Memory Effect. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 26620–26629.
- Ueda, M., Hirokawa, N., Harano, Y., Moritoki, M., and Ohgaki, K. (1995) Change in Microstructure of an Aqueous Citric Acid Solution under Crystallization, *J. Cryst. Growth*, **156**, 261–266.

単結晶テトラ-*n*-ブチルアンモニウム塩セミクラスレートハイドレートの電気伝導

津ヶ谷 璃子, 嶋田 仁, 菅原 武, 平井 隆之

2025年9月29日受付, 2025年10月16日受理

セミクラスレートハイドレート (SCH) は, 導電材料やエネルギー貯蔵材料としての応用が期待されている. 交流インピーダンス法により, 様々なアニオン種を含む単結晶SCHの電気伝導率を測定し, 電気伝導に及ぼすアニオン種の影響を明らかにした. 電気伝導に影響する因子のうち, 伝導キャリアであるプロトンの濃度が主として電気伝導を大きく支配した. 一方で, プロトンの拡散係数と関連する水分子の再配向運動は電気伝導に影響する因子ではあるが, その影響は相対的に小さかった. これらの結果は, SCHの水素結合ネットワーク内でプロトン濃度を高めるための欠陥形成を促進することが電気伝導率を高める上で重要な役割を果たしていることを示している.

Electrical conductivity in single-crystalline tetra-*n*-butylammonium salt semiclathrate hydrates

Riko Tsugaya, Jin Shimada, Takeshi Sugahara, Takayuki Hirai

Semiclathrate hydrates (SCHs) are crystalline inclusion compounds that hold promise for applications as conductive materials and energy storage media. Electrical conductivity of single-crystalline SCHs with various guest anions has been measured using electrochemical impedance spectroscopy. We have revealed the effect of anions on the conduction: differences in conductivity between anions are not attributed to the reorientation motion of water molecules (related to the diffusion process of protons as conduction carriers) but rather to variations in the concentration of protons. These findings indicate that defect formation, to increase the proton concentration in the hydrogen-bonding network of SCHs, plays a critical role in enhancing electrical conductivity.

キーワード: セミクラスレートハイドレート, 交流インピーダンス法, プロトン伝導, 単結晶
Semiclathrate hydrate, electrochemical impedance spectroscopy, proton conduction, single crystal

1. はじめに

セミクラスレートハイドレート (SCH) とは, 水分子と第四級オニウム塩から形成される包接水和物の一種である. 水分子はかご構造を形成し, その中にゲストカチオンが包接される (Shimada et al., 2005; Muromachi et al., 2014;

Rodionova et al., 2022). 一部の水分子は対アニオンに置き換えられる. SCHは, ice Ihより高い電気伝導率を示し (Lee and Kang, 2021; Glen and Paren, 1975; Stern et al., 2021; Shimada et al., 2023), 高い電気伝導率を持つ固体電解質として, センシングやモニタリング技術にも利用できる可能性がある (Kim et al., 2022; Kim et al., 2022).

連絡先
菅原 武
大阪大学 大学院基礎工学研究科物質創成専攻化学工学領域
〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3
Tel&Fax: 06-6850-6293
Email: sugahara.takeshi.es@osaka-u.ac.jp

1) 大阪大学 大学院基礎工学研究科
Graduate School of Engineering Science, The University of
Osaka, Toyonaka, Osaka, Japan

これまでにOpalloらは、様々なゲストイオンから形成される多結晶SCHの電気伝導率を体系的に報告してきたが (Borkowska et al., 1996; Opallo et al., 1997; Prokopowicz and Opallo, 2001; Opallo et al., 1994; Opallo et al., 1995; Prokopowicz and Opallo, 2003; Opallo and Prokopowicz, 2000), キャリアイオンや伝導機構を明らかにしなかった. 多結晶SCHの電気伝導率は、粒界、疑似液層、準安定相の影響を受ける可能性があり、非常に複雑である. したがって、新しいプロトン伝導体を開発するため、あるいはモニタリング手法を高度化するためには、様々な単結晶SCHにおける真の伝導機構を理解することが不可欠である. この課題に対し、単結晶のtetra-*n*-butylammonium bromide (TBA-Br) SCHを対象に電気化学インピーダンス測定 (EIS) を行うことで、SCHのキャリアイオンがプロトンであることを示した (Shimada et al., 2023). また、Brの他にさまざまなアニオン種の電気伝導率を測定し、SCHの伝導メカニズムに関する理解が深まりつつある.

本稿では、TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F SCHに加えて、TBA-OH SCHのハライド系SCHとは異なる超イオン伝導的な伝導特性 (Shimada et al., 2024) について述べる. さらに、現在、カルボキシラートをアニオンとした単結晶SCHの伝導特性評価も進めており、これまで報告した我々の測定結果を中心に、単結晶SCHの電気伝導特性とその機構について紹介する.

2. SCHの伝導キャリアと水分子のダイナミクス

2.1 単結晶SCHの電気伝導率測定方法

SCHにおける伝導キャリアを明らかにするために、単結晶のTBA-Br SCHのEIS測定の結果を報告した (Shimada et al., 2023). 285 Kで作製した単結晶および多結晶のSCHのインピーダンススペクトルを測定した (図1). 多結晶SCHは、粒界 (Gerstl et al., 2011), 疑似液層 (Colomban and Novak, 1988; Colomban et al., 1989), 準安定相 (Borkowska et al., 1996; Kuriyama et al., 1990) の影響があるため、EISを用いた正確なイオン伝導特性の評価には適さない. この影響を排除するため、対向する2つの電極間の空間内に単結晶のSCHを作製した. 単結晶試料は、各SCHの平衡温度より0.2~0.3 K低い温度に保ったプロピレングリコール溶液中で作製した. まず、別バイアルで育成した種結晶を対応する量論組成の水溶液に添加し、Pt電極間に置いて単結晶を成長させた. 成長は、電極間に置かれた小さな種結晶から始まり、単結晶が電極表面を覆うまで徐々に進めた. なお、有効測定領域外に存在する他の結晶や亀裂はEIS測定に影響を

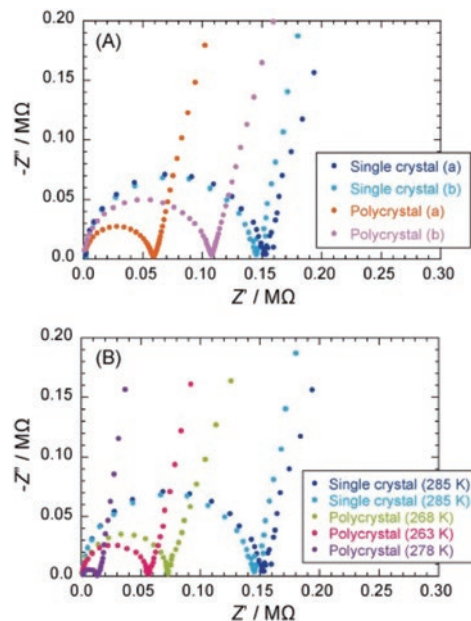


図1 : (A) 285 Kで作製した単結晶および多結晶TBA-Br SCHのナイキストプロット. すべてのスペクトルは283 Kで測定した. 単結晶および多結晶SCHにおける(a), (b)の表記は、同じ手順で調製した異なる結晶を示している. (B) 285Kで作製した単結晶TBA-Br SCHおよび263 K, 268 K, 278 Kで形成した多結晶TBA-Br SCHの典型的なナイキストプロット. すべてのスペクトルは283 Kで測定した.

Figure 1: (A) Typical Nyquist plots of TBA-Br SCH single crystals and polycrystals prepared at 285 K. All spectra were measured at 283 K. Notations of (a) and (b) in single crystals and polycrystals indicate different crystals prepared with the same procedure. (B) Typical Nyquist plots of TBA-Br SCH single crystals prepared at 285 K and TBA-Br SCH polycrystals prepared at 263 K, 268, and 278 K. All spectra were measured at 283 K.

Reprinted with permission from (Shimada et al., *Solid State Ionics* 2023, 393, 116188). Copyright (2023) Elsevier B. V.

を与えない. この方法により、複数回の測定で再現性のある結果を得ることができた (Shimada et al., 2023). 単結晶が温度変化で割れるのを防ぐためには、徐冷が不可欠である. 粒界のない透明な結晶を電極間に作製した後、温度を0.1 K/hの速度で徐々に下げた. 熱膨張などにより単結晶に亀裂が入った場合、電気伝導率が急激に変化するため、その発生は容易に確認することができ、亀裂の入った測定データは棄却した. TBA-Br SCH以外のSCH系においても、各SCHの量論組成をもつ水溶液から単結晶SCH調製し、同様の方法で測定した.

EIS測定は、大気圧下、1 Hz ~ 1 MHzの周波数範囲でインピーダンスアナライザー (Hz-Pro S4, Hokuto Denko Co., Ltd.) を用い、100 mVの正弦波信号を印加して測定した. インピーダンス測定結果は、0.1 mmol/Lから0.1 mol/LのKCl水溶液で求めたセル定数を用いて校正した.

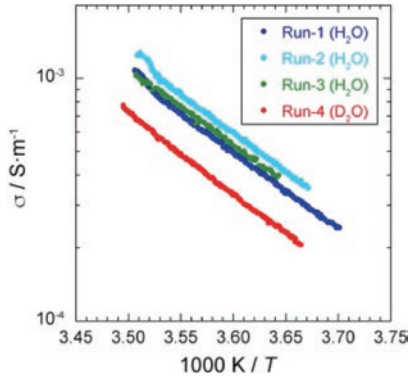


図2：TBA-Br SCHおよびTBA-Br SCDの電気伝導率のアレニウスプロット。

Figure 2: Arrhenius plots of the electrical conductivity in TBA-Br SCH and TBA-Br SCD.

Reprinted with permission from (Shimada et al., *Solid State Ionics* 2023, 393, 116188). Copyright (2023) Elsevier B. V.

インピーダンスデータの解析には、以下の等価回路 (1) を用いた (Borkowska et al., 1996; Opallo et al., 1997)。

$$Z = R_{\text{sol}} + \frac{R_{\text{hyd}}}{1 + (j\omega)^{p_{\text{hyd}}} R_{\text{hyd}} Q_{\text{hyd}}} + \frac{1}{(j\omega)^{p_{\text{dl}}} Q_{\text{dl}}} \quad (1)$$

ここで、 Z , R , j , ω , p および Q は、それぞれインピーダンス、抵抗値、虚数単位、角周波数、定数位相素子 (CPE) の分数指数、および CPE の係数である。添字の sol, hyd, dl は、それぞれ水溶液、SCH、電気二重層を表す。本研究では、水溶液中の抵抗 R_{sol} は無視できるほど小さかったため、解析には以下の等価回路 (2) を用いた。

$$Z = \frac{R_{\text{hyd}}}{1 + (j\omega)^{p_{\text{hyd}}} R_{\text{hyd}} Q_{\text{hyd}}} + \frac{1}{(j\omega)^{p_{\text{dl}}} Q_{\text{dl}}} \quad (2)$$

静電容量 (C) は、次式 (3) により求めた。

$$C_{\text{hyd}} = Q_{\text{hyd}} \frac{1}{p_{\text{hyd}}} (R_{\text{hyd}})^{\frac{1-p_{\text{hyd}}}{p_{\text{hyd}}}} \quad (3)$$

電気伝導率 (σ) と緩和時間 (τ) は、抵抗 (R) と静電容量 (C) から以下の式 (4), (5) により算出した。

$$\sigma = \frac{1}{R_{\text{hyd}}} \frac{d}{A} \quad (4)$$

$$\tau = 2\pi R_{\text{hyd}} C_{\text{hyd}} \quad (5)$$

ここで、 d は 2 枚の Pt 電極間の距離、 A は電極面積を表す。

2.2 SCHの伝導キャリアの特定

単結晶の TBA-Br SCH (TBA-Br·26H₂O) とその重水 (D₂O) 体 (TBA-Br·26D₂O) を同一セルで比較し、EIS 測定により得られた電気伝導率の温度依存性 (アレニウスプロット) を図 2 に示す。電気伝導率は H₂O 系が D₂O 系の約 1.5 倍高く、対応して緩和時間は H₂O 系が D₂O 系の約 1.5 倍長いという同位体効果が温度域全体で観測されている (Shimada et al., 2023)。同位体効果の比は、単純なプロトンホッピング伝導を仮定した古典的運動論モデルから、プロトンとデューテロンの質量比に基づいて導かれる理論値、式 (6) に近い (Kek and Bonanos, 1999; Agmon, 1995; Nowick and Vaysleyb, 1997; Stub et al., 2017)。

$$\frac{\sigma_{\text{H}}}{\sigma_{\text{D}}} = \frac{\tau_{\text{D}}}{\tau_{\text{H}}} = \left(\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{D}}}\right)^{-1/2} = \sqrt{2} \quad (6)$$

ここで m_{H} と m_{D} はそれぞれプロトンとデューテロンの質量である。この結果は、水分子中の水素原子の質量がキャリアの移動度に大きく影響する、つまり水分子中の水素原子が TBA-Br SCH の伝導機構に寄与していることを示している。

2.3 SCHの水分子のダイナミクス

このようなプロトン伝導において、水分子の再配向運動は、氷およびクラスレート系におけるプロトン拡散の律速段階として知られている (Lee and Kang, 2021; Shimada et al., 2023; Agmon, 1995)。この再配向運動時間を評価するため、固体 ²H NMR を用い、スピン-格子緩和時間 (T_1) を測定し水分子のダイナミクスを調べた。測定は Bruker 社 AVANCE 400 (磁場 9.4 T, ²H 共鳴周波数 61.441 MHz) を用いた。試料は重水を用いて、semiclathrate deuterate (SCD) を約 250 K で作製し、平衡温度よりわずかに低い温度でチューブ内アニールを行い、準安定相の共存を抑制した。 T_1 緩和時間は、反転回復法 [$180^\circ - t - 90^\circ$] により測定し、 90° パルスと 180° パルスのパルス長はそれぞれ 5 μs と 10 μs とした。測定結果については 3 章で解説する。

3. 単結晶SCHの電気伝導率とそのメカニズム

3.1 単結晶SCHの電気伝導率

単結晶の TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F および TBA-OH SCH の電気伝導率を EIS により測定した (Shimada et al., 2024)。各種単結晶 SCH の電気伝導率の温度依存性 (アレニウスプロット) を図 3 に示す。電気伝導率の序列は TBA-OH \gg TBA-Br $>$ TBA-Cl \gg TBA-F、活性化エネルギーの序列は

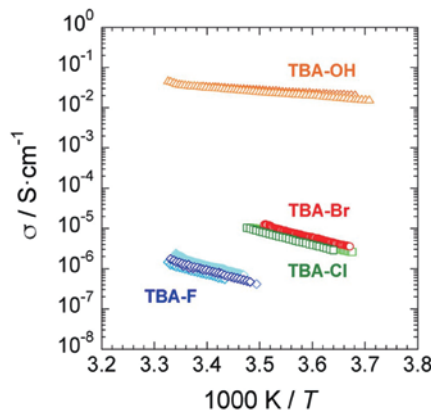


図3: 単結晶TBA-Br (赤の円), TBA-Cl (緑の四角), TBA-F (青のひし形), TBA-OH (オレンジの三角) SCHの電気伝導率のアレニウスプロット. 各サンプルは, 数回測定し, それぞれ似たような色で示している.

Figure 3: Arrhenius plots of the electrical conductivity in the single-crystalline TBA-Br (red circles), TBA-Cl (green squares), TBA-F (blue diamonds) and TBA-OH (orange triangles) SCHs. Each sample was measured several times, as shown by the symbols with slightly different colors.

Reprinted with permission from (Shimada et al., *Energy Fuels* **2024**, 38, 6471-6477). Copyright (2024) American Chemical Society.

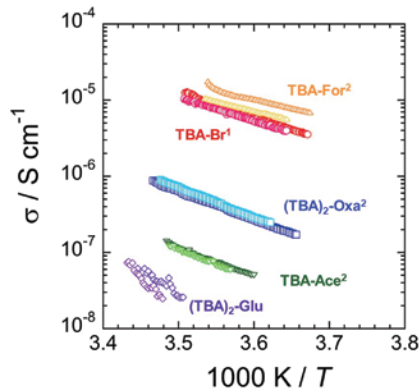


図4: 単結晶TBA-Br (赤の円), TBA-For (オレンジの三角), (TBA)₂-Oxa (青の四角), TBA-Ace (緑の三角), (TBA)₂-Glu (紫のひし形) SCHの電気伝導率のアレニウスプロット. 各サンプルは, 数回測定し, 似たような色で示している. (¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025)

Figure 4: Arrhenius plots of the electrical conductivity in the single-crystalline TBA-Br (red circles), TBA-For (orange triangles), (TBA)₂-Oxa (blue squares), TBA-Ace (green triangles) and (TBA)₂-Glu (purple diamonds) SCHs. Each sample was measured several times, as shown by the symbols with slightly different colors. (¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025)

TBA-F > TBA-Cl > TBA-Br ≫ TBA-OH であった.

TBA-OH SCHは273.3 Kにおいて 2.0×10^{-2} S/cmの電気伝導率を示し, TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F SCHを大きく上回る超イオン伝導体であった. TBA-OH SCHの活性化エネルギーは約17 kJ/molで, ハライド系SCH (約60 kJ/mol) よ

表1: 各温度で測定されたTBA-Br, TBA-Cl, TBA-F, TBA-OH, TBA-For, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace, (TBA)₂-Glu SCHの電気伝導率 (σ)および活性化エネルギー (E_a)

Table 1: Electrical conductivity (σ) measured at each temperature (T) and estimated activation energy (E_a) in TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F, TBA-OH, TBA-For, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace and (TBA)₂-Glu SCHs.

compound	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
TBA-Br-26H ₂ O	4.1×10^{-6} (at 273.2 K) ^a	60.5 ± 0.3^a
TBA-Cl-30H ₂ O	2.6×10^{-6} (at 273.2 K) ^a	61.1 ± 0.3^a
TBA-F-28H ₂ O	8.3×10^{-7} (at 293.2 K) ^a	66.0 ± 0.8^a
TBA-OH-28H ₂ O	2.0×10^{-2} (at 273.3 K) ^a	17.4 ± 0.5^a
TBA-For-32H ₂ O	$(6.3 \pm 1.2) \times 10^{-6}$ (at 273.2 K) ^b	45.6 ± 0.3^b
(TBA) ₂ -Oxa-58H ₂ O	$(3.5 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ (at 280.2 K) ^b	72.7 ± 0.3^b
TBA-Ace-31H ₂ O	$(6.0 \pm 0.2) \times 10^{-8}$ (at 280.2 K) ^b	73.6 ± 0.8^b
(TBA) ₂ -Glu-55H ₂ O	$(3.4 \pm 0.7) \times 10^{-8}$ (at 287.8 K)	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^2$

^aShimada et al., 2024 ^bTsugaya et al., 2025

りも著しく低い. この小さな値は, TBA-OH SCHにおけるプロトン伝導機構が他のハライド系SCHとは異なる可能性を示唆する. ただし, その詳細なメカニズム解明には今後の研究が必要である. TBA-OH SCHの電気伝導率が, 既知の固体電解質である α -Li₃PS₄ (298 Kで $<10^{-3}$ S/cm) (Kimura et al., 2023)やLi₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZ, 298 Kで 1.2×10^{-3} S/cm) (Hayashi et al., 2023)を上回っている. このことから, TBA-OH SCHのような超イオン伝導性SCHの発見は, 低温で機能する新しい固体電解質の開発に向けた大きな可能性を秘めているといえる.

さらにカルボキシラートをアニオンとするTBA-Formate (For), (TBA)₂-Oxalate (Oxa), TBA-Acetate (Ace) (Tsugaya et al., 2025), および(TBA)₂-Glutarate (Glu) SCHについても同様に単結晶SCHのEIS測定を行った. 電気伝導率の測定結果を図4に示す. 各種単結晶SCHの電気伝導率(σ)とその活性化エネルギー (E_a)を表1にまとめる. (TBA)₂-OxaおよびTBA-Ace SCHにおける電気伝導率の活性化エネルギーは約75 kJ/molであり, ハライド系SCHの活性化エネルギー (約60 kJ/mol) よりやや高かった. 一方, TBA-For SCHにおける活性化エネルギーは約45 kJ/molであり, (TBA)₂-Glu SCHは約160 kJ/molであった. TBA-For, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace SCHでは, カルボキシラートアニオン1つのカルボキシ基中の2個の酸素原子が2個の水分子と置き換わり, (TBA)₂-Glu SCHではカルボキシラートアニオンの2つのカルボキシ基中の4個の酸素原子が4個の水分子と置換され, ハイドレートケージの一部を形成している (Dyadin et al., 1984; Aladko and Dyadin, 2004). この差異は, カルボキシ基の酸

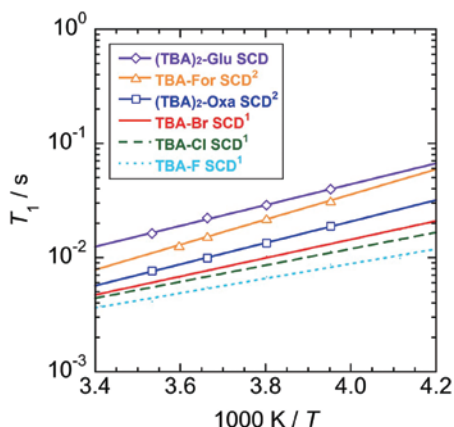


図5：TBA-For（オレンジの三角）、(TBA)₂-Oxa（青の四角）、(TBA)₂-Glu（紫のひし形）、TBA-Br（赤線）、TBA-Cl（緑破線）、TBA-F（水色点線）SCDのスピンの格子緩和時間（ T_1 ）における温度依存性（¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025）。

Figure 5: Temperature dependence of spin-lattice relaxation times (T_1) in TBA-For (orange line with triangles), (TBA)₂-Oxa (blue line with squares), (TBA)₂-Glu (purple line with diamonds), TBA-Br (red line), TBA-Cl (green broken line) and TBA-F (aqua dotted line) SCD. (¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025)

素原子が水分子の酸素原子に代わりにハイドレートケージに置き換わっていることに起因し、TBA-carboxylate SCHのプロトン伝導がTBA-ハライド系SCHの場合よりも複雑であることを示唆している。

3.2 SCHの電気伝導率を支配する要因

電気伝導率(σ)が単一キャリアで表される場合、Nernst-Einstein式(7)で記述できる。

$$\sigma = \frac{Dce^2}{kT} \quad (7)$$

ここで D は電荷キャリアの拡散係数、 c は電荷キャリア濃度、 e は電気素量、 k はボルツマン定数、 T は温度を表す。先に述べたように、TBA-Br SCHの同位体効果実験から、SCH中のキャリアはプロトンである。このプロトン伝導機構を解明するためには、Nernst-Einstein式の変数である、SCH中の拡散係数 D とプロトン濃度 c を推定する必要がある。

プロトンの見かけ拡散係数を推定するために²H NMRを用いて水分子のダイナミクスを調べた。TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F, TBA-For, (TBA)₂-Oxa, (TBA)₂-Glu semicltrathrate deuterate (SCD)の単パルススペクトルでは、D₂O分子の再配向運動に由来するピークが観測された。スピン-格子緩和時間(T_1)の温度依存性(図5)を見ると、ハライド系SCD

表2：TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F, TBA-For, (TBA)₂-Oxa, (TBA)₂-Glu SCHにおけるスピン格子緩和時間(T_1)の推定活性化エネルギー(E_{T_1})

Table 2: Estimated Activation Energy (E_{T_1}) of Spin-lattice Relaxation Times (T_1) in TBA-Br, TBA-Cl, TBA-F, TBA-For, (TBA)₂-Oxa and (TBA)₂-Glu SCHs.

compound	E_{T_1} / kJ·mol ⁻¹
TBA-Br·26H ₂ O	16±1 ^a
TBA-Cl·30H ₂ O	14±1 ^a
TBA-F·28H ₂ O	12±1 ^a
TBA-For·32H ₂ O	22±1 ^b
(TBA) ₂ -Oxa·58H ₂ O	18±1 ^b
(TBA) ₂ -Glu·55H ₂ O	18±1

^aShimada et al., 2024 ^bTsugaya et al., 2025

では243 ~ 293 Kの範囲で T_1 緩和時間はほぼ同じであり、活性化エネルギー(E_{T_1})もほぼ同じであった(表2)。TBA-carboxylate SCDについてはハライド系SCDよりも T_1 緩和時間が長い傾向にあった。これもカルボキシ基による影響と考えられる。しかし、このわずかな T_1 緩和時間の違いだけで、電気伝導率の大きな差を説明することはできない。

また、 T_1 の活性化エネルギー(E_{T_1})は、電気伝導率の活性化エネルギー(E_a)よりも小さい。これは E_a が水分子再配向だけでなく、イオン欠陥生成エネルギー、イオン間相互作用エネルギー、プロトン拡散の活性化エネルギーなども含むためである。

次に、電気伝導率に影響を与えるもう一つの要因としてプロトン濃度を考察する。SCH中に取り込まれたプロトン濃度を直接測定することは非常に困難である。Uritski et al. (2009)の報告によれば、水溶液とice IhのpH値は同一ではないが、類似した傾向を示す。これを参考にして、本研究では、SCH水溶液のpH値がSCH中のプロトン濃度と相関していると仮定した。pH測定用のSCH水溶液は、母液から取り出した単結晶SCHを分解させることで得た。図6には、TBA-Br, TBA-F, TBA-For, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace, (TBA)₂-Glu SCHの273.2 Kにおける電気伝導率とpHの関係を示す。TBA-Cl SCHの電気伝導率を測定した後の水溶液のpH値は6.5であったが、後にTBA-Cl水溶液のpH値は5.0 ~ 6.5の範囲で変動し安定しなかったため、図6には含めなかった。図6の結果から、電気伝導率とpH値の間には相関があることがわかる。pH値が低い(より酸性の)SCHほど電気伝導率が高い。これは水素結合ネットワーク内のプロトン濃度が増加すると、SCHの電気伝導率は向上すると示唆される。式(7)からもわかるように、プロトン濃度

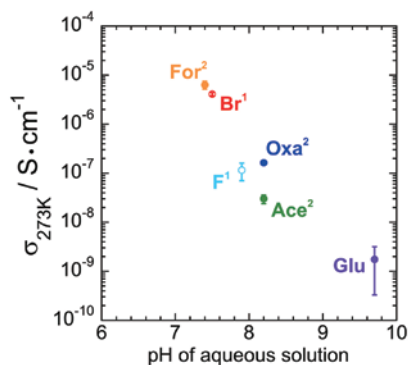


図6 単結晶TBA-Br, TBA-F, TBA-For, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace, (TBA)₂-Glu SCHの溶解により得られた, 273.2 Kにおける電気伝導率(σ)と水溶液のpHとの関係. 273.2 KにおけるTBA-F, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace, (TBA)₂-Glu SCHの電気伝導率は, 図3, 4に示すアレニウスプロットの extrapolation から推定した (¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025).

Figure 6. Relationship between the electrical conductivity (σ) at 273.2 K and the pH level of the aqueous solution obtained by the dissociation of single-crystalline TBA-Br, TBA-F, TBA-For, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace, and (TBA)₂-Glu SCHs. The conductivities of TBA-F, (TBA)₂-Oxa, TBA-Ace and (TBA)₂-Glu SCHs at 273.2 K were estimated from the extrapolation of Arrhenius plot shown in Figures 3 and 4. (¹Shimada et al., 2024; ²Tsugaya et al., 2025)

はこれらのSCHにおける電気伝導率を決定する重要な因子である。

4. おわりに

これまでの研究により, 各種単結晶SCHの電気伝導率を明らかにし, キャリアがプロトンであること, アニオン種に依存して電気伝導率が変化することを明らかにした. 固体²H NMR測定から得られた, 水分子の再配向運動時間に関連する T_1 緩和時間には大きな差はなく, キャリアの拡散係数の差異は小さかった. Nernst-Einstein式より, その主な要因はキャリア濃度, すなわちプロトン濃度にあると考えられる. 実際, 電気伝導率とSCH溶液のpHの相関がみられている. TBA-carboxylate SCHでは電気伝導率の活性化エネルギー (E_a) がTBA-ハライドSCHと異なる挙動を示しており, カルボキシレートアニオンが水素結合ネットワークの再配向運動やプロトン移動に与える影響があると考えられ, さらなる検討が必要である. しかしながら, プロトン濃度の電気伝導率への寄与から, 水素結合ネットワーク内における欠陥生成が電気伝導率を大きく向上させることが示唆され, この現象がSCHにおけるプロトン伝導機構の主要な支配因子であると考えられる. これらの結果は, SCHの電気化学的特性に関する重要な知見で

あり, 低温域における次世代の固体電解質や熱エネルギー利用材料としての応用可能性を開くものである.

謝辞

固体NMR測定は, 大阪大学 大学院理学研究科 附属分析機器センターにて実施した. 本研究においては, 大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 化学工学領域のガスハイドレート解析システム (GHAS) からの科学的支援を受けた.

参考文献

- Agmon, N. (1995) The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 456–462.
- Aladko, L. S., and Y. A. Dyadin (2004) Clathrate hydrates of tetrabutylammonium dicarboxylates. System tetrabutylammonium adipate–water. *Russ. J. Gen. Chem.*, **74**, 214–216.
- Borkowska, Z., A. Tymosiak, and M. Opallo (1996) Conductivity of stoichiometric (CH₃)₄NOH clathrate hydrates. *J. Electroanal. Chem.*, **406**, 109–117.
- Colomban, Ph., and A. Novak (1988) Proton transfer and superionic conductivity in solids and gels. *J. Mol. Struct.*, **177**, 277–308.
- Colomban, Ph., J. C. Badot, M. Pham-Thi, and A. Novak (1989) Defects, phase transitions and dynamical disorder in superionic protonic conductors H₃OUO₂PO₄·3H₂O and CsHSO₄. *Phase Transit.*, **14**, 55–68.
- Dyadin, Y. A., L. A. Gaponenko, L. S. Aladko, and S. V. Bogatyryova (1984) Clathrate hydrates of tetrabutylammonium carboxylates and dicarboxylates. *J. Incl. Phenom.*, **2**, 259–266.
- Gerstl, M., E. Navickas, G. Friedbacher, F. Kubel, M. Ahrens, and J. Fleig (2011) The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers. *Solid State Ionics*, **185**, 32–41.
- Glen, J. W., and J. G. Paren (1975) The electrical properties of snow and ice. *J. Glaciol.*, **15**, 15–38.
- Hayashi, N., K. Watanabe, T. Ohnishi, K. Takada, and K. Shimano (2023) Impact of intentional composition tuning on the sintering properties of Ca–Bi co-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ for co-fired solid-state batteries. *J. Mater. Chem. A*, **11**, 15681–15690.

- Kek, D., and N. Bonanos (1999) Electrochemical H–D isotope effect at metal–perovskite proton conductor interfaces. *Solid State Ionics*, **125**, 345–353.
- Kim, H., J. Zheng, Z. Yin, S. Kumar, J. Tee, Y. Seo, and P. Linga (2022) An electrical resistivity-based method for measuring semi-clathrate hydrate formation kinetics: application for cold storage and transport. *Appl. Energy*, **308**, 118397.
- Kim, H., J. Zheng, P. Babu, S. Kumar, J. Tee, and P. Linga (2022) Key factors influencing the kinetics of tetra-*n*-butylammonium bromide hydrate formation as a cold storage and transport material. *Chem. Eng. J.*, **446**, 136843.
- Kimura, T., T. Inaoka, R. Izawa, T. Nakano, C. Hotehama, A. Sakuda, M. Tatsumisago, and A. Hayashi (2023) Stabilizing high-temperature α -Li₃PS₄ by rapidly heating the glass. *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 14466–14474.
- Kuriyama, N., T. Sakai, H. Miyamura, A. Kato, and H. Ishikawa (1990) High conductivity and phase transitions of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate, (CH₃)₄NOH·5H₂O. *Solid State Ionics*, **40/41**, 906–909.
- Lee, D. H., and H. Kang (2021) Proton transport and related chemical processes of ice. *J. Phys. Chem. B*, **125**, 8270–8281.
- Muromachi, S., S. Takeya, Y. Yamamoto, and R. Ohmura (2014) Characterization of tetra-*n*-butylphosphonium bromide semiclathrate hydrate by crystal structure analysis. *CrystEngComm*, **16**, 2056–2060.
- Nowick, A. S., and A. V. Vaysleyb (1997) Isotope effect and proton hopping in high-temperature protonic conductors. *Solid State Ionics*, **97**, 17–26.
- Opallo, M., Z. Borkowska, P. Zoltowski, and A. Tymosiak (1994) Electrical properties of ionic conductor below and above melting point. Tetraalkylammonium cation hydrate. *Solid State Phenom.*, **39**, 321–326.
- Opallo, M., A. Tymosiak, and Z. Borkowska (1995) Conductivity of tetramethylammonium fluoride tetrahydrate. *J. Electroanal. Chem.*, **387**, 47–52.
- Opallo, M., A. Tymosiak-Zielinska, and Z. Borkowska (1997) Tetra-alkylammonium cation clathrate hydrates as novel proton conductors. *Solid State Ionics*, **97**, 247–252.
- Opallo, M., and A. Prokopowicz (2000) Electrochemical hydrogen evolution in hydroxide hydrate down to 110 K. *Electrochem. Commun.*, **2**, 23–26.
- Prokopowicz, A., and M. Opallo (2001) Electrical and electrochemical processes in solid tetrabutylammonium hydroxide hydrate. *Solid State Ionics*, **145**, 407–413.
- Prokopowicz, A., and M. Opallo (2003) Electrochemical hydrogen evolution from solid tetraalkylammonium hydroxide hydrates. *Solid State Ionics*, **162**, 231–236.
- Rodionova, T. V., I. S. Terekhova, and A. Y. Manakov (2022) Ionic clathrate hydrates of tetraalkylammonium/phosphonium salts: structures, properties, some applications, and perspectives. *Energy Fuels*, **36**, 10458–10477.
- Shimada, J., T. Sugahara, A. Tani, T. Ueda, R. Tsugaya, K. Tsunashima, and T. Hirai (2024) Effects of halide anions on the electrical conductivity in single-crystalline tetra-*n*-butylammonium salt semiclathrate hydrates. *Energy Fuels*, **38**, 6471–6477.
- Shimada, J., Y. Takaoka, T. Ueda, A. Tani, T. Sugahara, K. Tsunashima, H. Yamada, and T. Hirai (2023) Proton conduction in tetra-*n*-butylammonium bromide semiclathrate hydrate. *Solid State Ionics*, **393**, No. 116188, 1–8.
- Shimada, W., M. Shiro, H. Kondo, S. Takeya, H. Oyama, T. Ebinuma, and H. Narita (2005) Tetra-*n*-butylammonium bromide-water (1/38). *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **61**, o65–o66.
- Stern, L. A., S. Lu, R. Constable, W. L. Du Frane, and J. J. Roberts (2021) Electrical properties of carbon dioxide hydrate: implications for monitoring CO₂ in the gas hydrate stability zone. *Geophys. Res. Lett.*, **48**, e2021GL093475.
- Stub, S. O., E. Vollestad, and T. Norby (2017) Mechanisms of protonic surface transport in porous oxides: example of YSZ. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 12817–12825.
- Tsugaya, R., J. Shimada, T. Sugahara, and T. Hirai (2025) Electrical conductivity in tetra-*n*-butylammonium formate, acetate, and oxalate semiclathrate hydrates. *ACS Appl. Energy Mater.*, **8**, 15212–15218.
- Uritski, A., I. Presiado, Y. Erez, R. Gepshtein, and D. Huppert (2009) Classification of acids and acidities in Ih ice II: reversible photoacids as a probe for proton concentration. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12901–12910.

ハイドレートの基本構造である HS-I 構造の 発見とその特性

室町実大¹⁾

2025 年 8 月 28 日受付, 2025 年 11 月 27 日受理

クラスレートハイドレートは、水分子が形成するかご状構造ネットワークにガス分子を包接した化合物であり、天然ガス資源や蓄熱、CCS技術への応用が期待されている。本稿では、著者らが近年発見した新しい基本構造 Hexagonal Structure-I (HS-I) とその特性について解説する。本構造は、分子設計されたイオン性ゲストによりキー構造を安定化することで、実験的に生成された。さらに、相平衡条件やガス包蔵量の測定から、HS-Iは従来のセミクラスレートの派生構造に比べ高いガス包蔵密度を有し、CO₂の安定包蔵も可能であることを示した。本成果は、クラスレートハイドレートにおける最後の基本構造の発見に留まらず、今後の蓄熱・ガス分離貯蔵材料の新展開につながる可能性を有している。

A discovery of HS-I structure of clathrate hydrates and its properties

Sanehiro Muromachi¹

Clathrate hydrates are compounds in which gas molecules are encapsulated in cage-like hydrogen-bond network formed by water molecules, and they are expected to be applied to natural gas resources, thermal energy storage, and CCS technologies. In this article, we describe the formation and properties of a new primitive structure of hydrates, Hexagonal Structure-I (HS-I), recently discovered by the authors. By designing ionic guest species, the key structural units of HS-I were stabilized and its experimental formation was succeeded. Furthermore, phase equilibrium measurements and gas uptake experiments demonstrated that HS-I has higher gas density than conventional semiclathrate structures and can stably encapsulate CO₂. This achievement is not only the discovery of the final primitive hydrate structure but also has the potential to lead to new materials for thermal energy storage and gas capture and storage.

キーワード：クラスレートハイドレート, セミクラスレートハイドレート, 結晶構造, 水素結合, CCS
Clathrate hydrates, semiclathrate hydrates, crystal structure, hydrogen bond, CCS

1. 緒言

クラスレートハイドレート (Clathrate hydrates) は日本語では包接水和物と称され、水とガス等から成る化合物である (Sloan et al., 2007; Davidson, 1973; Jeffrey, 1984; Ripmeester

et al., 2022)。水がホスト、ガスがゲストでありホスト-ゲスト化合物の一種でもある。日本近海に賦存する海底メタンハイドレートや近年CCS技術の一つとして期待されるCO₂ハイドレートとしても知られている。クラスレートハイドレートの一種でもあるセミクラスレートハイドレート

連絡先
室町 実大
横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門
〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5
Tel: 045-339-4009
Email: muromachi-sanehiro-sf@ynu.ac.jp

1) 横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門
Graduate School of Engineering Science, Yokohama National
University, Yokohama, Japan

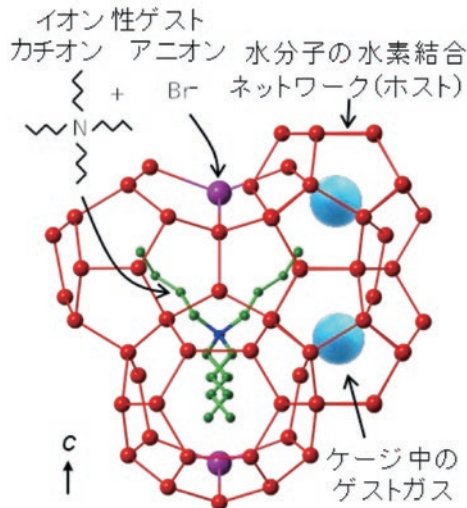


図1：セミクラスレートの結晶構造の例。Orthorhombic型臭化テトラブチルアンモニウム水化物。

Figure 1: A structure of semiclathrate: Orthorhombic type tetra-*n*-butylammonium bromide hydrate.

(Semiclathrate hydrates, 準包接水和物, 以下セミクラスレートと称す) は、4級アンモニウム塩や4級ホスホニウム塩等のイオンやアミンをゲストとして生成する。図1に例示した結晶構造のようにゲストであるイオンと水の間に水素結合(あるいはハロゲン-水の結合)が形成されているため、ゲストの一部がホスト構造にもなっている。このことから「セミ」という接頭語が付されている (Jeffrey, 1984)。セミクラスレートは他の水化物と比べて極めて安定であり、大気圧下でも生成可能で、融点が30℃程度に達するものもある (Dyadin and Udachin, 1987)。潜熱はおよそ200 kJ/kgと水の3分の2程度 (Oyama et al., 2005) ではあるものの、0–30℃の温度範囲においては他の媒体に比肩するため、空調等の蓄熱媒体として利用されている (Ogoshi and Takao, 2004; Douzet et al., 2013)。さらに、メタンやCO₂のガス圧下では、大気圧下の融点よりも高い温度で生成してガスを包蔵することができる (Arjmandi et al., 2007)。そのためガス分離・貯蔵技術としても利用が期待され、産業上の応用を考えると、これらの特性をコントロールするためのメカニズムの解明が望まれていた。

これまで著者らも含め多くの研究者らによって、代表的なイオン性ゲスト物質であるテトラブチルアンモニウムをカチオンとするイオン性ゲストのセミクラスレートについて研究が進められてきた。臭化物に加え、塩化物、フッ化物、水酸化物、カルボン酸塩など多くのテトラブチルアンモニウム塩が用いられ融点や潜熱、ガス包蔵量やガス選択性に関するデータが蓄積された。他の水化物構造と

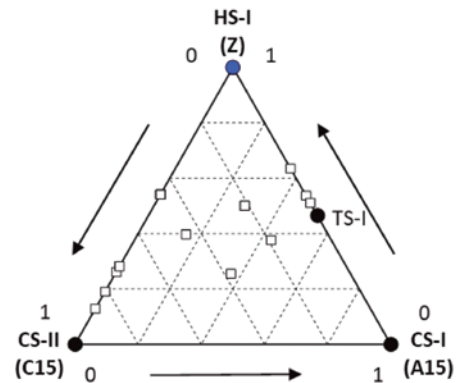









図2：Frank-Kasper相の混合相図。幾何学上は3つの基本構造を混合することにより無限通りの構造が得られる。□, 合金。●, クラスレート水化物。

Figure 2: Phase diagram of mixed Frank-Kasper phase. □, Alloys. ●, Clathrate hydrates.

比較して特異的に高いCO₂選択性などが明らかになった一方で、アニオンを変えるだけでは特性変化は限定的であった。そこで、著者らは、テトラブチルアンモニウムの1本の側鎖(ブチル基)のサイズを変えた4級アンモニウムを合成し、これらを用いて水化物を生成することで特性の探索を行ってきた (Muromachi et al., 2022; Muromachi and Takeya, 2024; Muromachi et al., 2025, 2025)。このイオン性ゲスト物質の分子構造を変化させる手法は、古くはDyadinら (Dyadin and Udachin, 1987) やNakayamaら (Nakayama and Torigata, 1984) によって行われ主に融点が報告された。近年ではShimadaら (Shimada et al., 2021) や著者ら (Muromachi et al., 2022; Muromachi and Takeya, 2024; Muromachi et al., 2025, 2025) により潜熱や結晶構造を含めて詳細に再探索が行われている。著者らは、独自に合成したイオンを用いることで新しい基本構造 Hexagonal Structure-I (HS-I) を発見した (Muromachi and Takeya, 2024)。HS-Iは幾何学的には実現可能 (Matsumoto and Tanaka, 2011) であるが、熱力学的に不安定なためこれまで生成例がなく、1951年にCS-IおよびCS-IIが発見 (Stackelberg and Müller, 1951) されて以来、70年ぶりに見つかった新しい基本構造となった。HS-Iは従来知られていた派生構造よりもメタンやCO₂のガス包蔵量が高く、天然ガスや合成燃料の貯蔵・輸送技術、さらにはCO₂分離・回収技術への展開が期待される。さらにHS-Iの安定化により、既知の基本構造を組み合わせた混合相の創製が可能となり、機能性材料の新たな開発へとつながる可能性がある。本稿では、この発見に至る研究経緯と今後の展望について解説する。

表1：クラスレートハイドレートの基本構造の概要
Table 1: Summary of basic structures of clathrate hydrate.

結晶格子	Cubic	Cubic	Hexagonal
空間群	$Pm\bar{3}n$	$Fd\bar{3}m$	$P\bar{6}m2$
Frank-Kasper相	A15相	A14相	Z相
通称名	構造I, sl	構造II, sII	-
Dyadinによる分類名	CS-I (Cubic structure-I)	CS-II (Cubic structure-II)	HS-I (Hexagonal structure-III)
Jeffreyによる分類名	I	II	IV
ケージ	 5^{12}  $5^{12}6^2$	 5^{12}  $5^{12}6^4$	 5^{12}  $5^{12}6^2$  $5^{12}6^3$
ケージの個数比	1 : 3	2 : 1	3 : 2 : 2
ゲストガス	CH ₄ , CO ₂ , 希ガス等	CH ₄ , 希ガス等	CH ₄ , CO ₂
大分子ゲスト	なし(基本的にゲストは両方のケージに入り得る)	プロパン、イソブタン、テトラヒドロフラン等	N4446Cl
ガスに対する水和数	5.75 ^a	8.5	12.7 ^b
大分子ゲストとガスの個数比(ガス/大分子ゲスト)	-	2	3

^aガスは12面体および14面体のケージを100%占有すると仮定。

^bガスは12面体を100%占有し、イオン1個に対する水和数は38であると仮定。

2. ハイドレートの結晶構造の概要












表1にクラスレートハイドレートの3種の基本構造であるCS-I, CS-IIおよびHS-Iの概要を示す。構造の分類法はいくつか提唱されているものの、当該分野で統一されたものは著者の知る限りはない。最も詳細な分類はJeffrey (Jeffrey, 1984)による分類であるが、発表された時期が古く、HS-IIIなどその後発見された構造はカバーされていない。CS-IやHS-IなどはDyadinら (Dyadin et al., 1995) による分類法であり、同様に発表時期が古くその後発見された $Pm\bar{3}n$ 等の構造については命名されていない。最も詳細な分類は結晶学的になされると考えられるため、結晶格子と代表的な空間群を記載している。本稿では、Dyadinらによる分類法を中心に用い、未定義の構造については空間群で表記する。

ハイドレートの構造ではそれぞれケージの種類や個数比が異なる。本表のハイドレート構造は合金やポリマーなどと共通するFrank-Kasper相の基本構造に一致する(松本・田中, 2013; Matsumoto and Tanaka, 2011)。これは多面体幾何学理論の一つで、図2に示す混合相図のように、三つの基本構造の組合せから多様な派生構造が生成できるとするものである。合金では27種の混合構造が報告されている(Dutour Sikirić et al., 2010)が、水や14族元素(C, Si, Ge)の包接化合物やポリマーでは、これまでCS-I, CS-II, そして混合相であるTS-Iのみが確認されていた。その理由としてMatsumotoとTanaka (Matsumoto and Tanaka, 2011)は、こ

れらの物質群においては基本構造の一つであるHS-Iが熱力学的に不安定であり、混合相も形成できなかったためであると報告している。MatsumotoとTanaka (Matsumoto and Tanaka, 2011)は各種構造の安定性に関するシミュレーションを実施し、HS-I構造を選択的に安定化し得る単体のゲストガスはなく、少なくともゲストを混合して用いる必要があると結論づけている。詳細については本誌でも報告(松本・田中, 2013)されているので参考にされたい。2009年にHS-I構造を実験的に生成したとの報告がYangら (Yang et al., 2009)によってなされた。Xeハイドレートの温度圧力操作(室温・2 GPaから77 K・大気圧に変化)によりHS-I相の生成に成功したと結論づけられたこの論文は、結晶構造データ(CIFファイル)の報告がなくその後の再現実験もなされていない点には注意を要する。

メタンハイドレートやCO₂ハイドレートはCS-I型に分類される。以後、本稿における多面体の表記方法は $4^35^66^3$ ケージなどとし、この場合は4角形の面が3枚、5角形が6枚、6角形が3枚からなる12面体を表す。CS-IIは 5^{12} ケージと $5^{12}6^4$ ケージから成り、両者にガスが包蔵されるが、包蔵のしやすさには差がある。一方、プロパンやメチルシクロヘキサンのような大分子ゲストを用いると、CS-IIまたはHS-IIIが形成される。HS-IIIを含む派生構造の一部を表2にまとめている。CS-IIIは $5^{12}6^4$ ケージを特徴とし、プロパン、イソブタン、テトラヒドロフランなどが代表的なゲストである。これらの分子は揮発性・可燃性・有害性といった課題を持つ

表2：クラスレートハイドレートおよびセミクラスレートの派生構造
Table 2: Derived structures of clathrate hydrates and semiclathrates.

結晶格子	Cubic	Tetragonal	Orthorhombic	Hexagonal
空間群	$I43d$	$P4_2/m$	$Pmma, Imma$	$P6/mmm$
Frank-Kasper相 ^a	A15相派生構造	A14相派生構造	Z相派生構造	
通称名	—	Type A	Type B	構造H、sH
Dyadinによる分類名	— b	— b	— b	HS-III (Hexagonal structure-III)
Jeffreyによる分類名	I	III	—	—
ケージ	  5 ¹² 5 ¹² 6 ²	   5 ¹² 5 ¹² 6 ² 5 ¹² 6 ³	   5 ¹² 5 ¹² 6 ² 5 ¹² 6 ³	   5 ¹² 4 ³ 5 ⁶ 6 ³ 5 ¹² 6 ⁸
ケージの個数比	1 : 3	5 : 8 : 2	3 : 2 : 2	3 : 2 : 1
ゲストガス	CH ₄ , CO ₂ , 希ガス等	Br ₂ (大分子ゲスト不要) CH ₄ , CO ₂ , 希ガス等	CH ₄ , CO ₂ , 希ガス等	CH ₄
大分子ゲスト	水酸化テトラブチル ホスホニウム等	塩化テトラブチルアンモ ニウム等	臭化テトラブチルアンモ ニウム等	メチルシクロヘキサン、 2,2-ジメチルブタン等
ガスに対する 水和数 ^{c,d}	29.7/(4/3) = 22.3	164/10 = 16.4	38/3 = 12.7	34/5 = 6.8
歪んだ5 ¹² ケージ を除外した場合 のガスに対する 水和数 ^e	— (歪んだケージの み)	164/6 = 27.3	38/2 = 19	34/5 = 6.8
大分子ゲストと ガスの個数比 (ガス/大分子ゲ スト)	(4/3)/1 = 1.3	10/5 = 2	3/1 = 3	5/2 = 2.5

^a各ケージに変形が生じているため本表では派生構造としている。

^b派生構造でなく基本構造に分類されていたが、ケージの変形が生じているため厳密には派生構造である。

^cガスは5¹²ケージおよび4³5⁶6³ケージの12面体のみを100%占有し、5¹²6⁸ケージは占有しないと仮定。

^dDavidsonの成書を基に計算。^eガスは12面体を100%占有すると仮定。

ものが多いが、CS-IIIは5¹²ケージの数が比較的多いためガス包蔵密度が高く、大分子があればメタンを他の構造に比べ高温・低圧条件で取り込める点で産業利用上の利点を有する。HS-IIIは5¹²6⁸ケージを特徴とし、非常に大きなこのケージはメチルシクロヘキサンなどの大分子により占有される。ただし、大分子だけではHS-IIIは形成できず、メタンなどの小さな分子(ガス)が5¹²ケージや4³5⁶6³ケージを占有する必要がある。HS-IIIはHS-Iの派生構造であり、5¹²6⁸ケージはHS-Iに由来する5¹²6²ケージが二つ結合して形成される。さらにHS-IIIに見られる特異な12面体である4³5⁶6³ケージは、本来5¹²6³ケージであったものが5¹²6⁸ケージ形成の際に部分的に削ぎ落とされることで12面体として現れたケージである。

ガス包蔵量の観点では、包蔵し得るケージに対する水和数が重要となる。この水和数が小さいほど理想的なガスの包蔵密度は高くなる。表1に示す通り、3つの基本構造のうちCS-Iが最も高密度であり、HS-IIIはそれに次ぐ。HS-IIIの

2種類の12面体(4³5⁶6³, 5¹²)はいずれもガスを取り込めるため、水和数は6.8と小さく、ガス包蔵密度は高い。しかしながらCO₂の包蔵が困難である。この点は、希薄なCO₂濃度の原料ガスからCO₂を除去するCO₂分離回収の用途において大きな課題である。なお、表1の水和数は便宜上100%の占有を仮定して算出しているが、実際の占有率はガス種によって異なるため個別の評価が必要である。

セミクラスレートでは、HS-IIIと同様にHS-Iの派生構造である斜方晶型のPmmaやImmaが知られている(表2)。臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB, N4444Br)もこの構造を形成する。斜方晶は水和数が38と大きく潜熱が高いため、蓄熱媒体として応用されている。他のセミクラスレートのCS-IやTS-I派生構造についての詳細は別稿(室町・竹谷, 2016)で解説しているので参考にされたい。

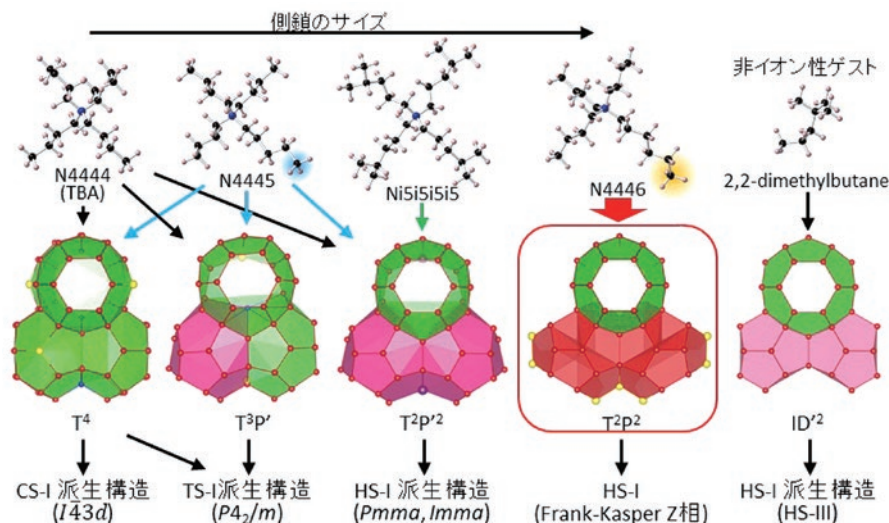


図3：ゲストによるHS-Iおよび派生構造の選択の概念図。（出典：Muromachi, Takeya, Science Advances, 2024. CC BY）

Figure 3: Conceptual figure of selectivity on HS-I and its derived structures by guests.

3. HS-I構造の生成

著者らは、第4級アンモニウム塩を分子設計し、側鎖に *n*-ブチル基を3本、さらに *n*-ヘキシル基を1本有する Tri-*n*-butyl, *n*-hexylammonium chloride (N4446Cl. Nはアンモニウム中の窒素, 4はブチル基, 6はヘキシル基の意。)を合成して用いた結果、HS-I構造を安定に生成することに成功した。図3にゲストによる構造選択の概念を整理した。従来のテトラブチルアンモニウム塩 (N4444) やテトライソペンチルアンモニウム塩 (Ni5i5i5i5. i5はイソペンチル基の意。) が包蔵されると、HS-I特有の整然とした5¹²6³ケージが形成されず変形が生じていた。この変形した5¹²6³ケージに隣接する5¹²ケージも変形していた。既に表2に示したように、この歪みによりガス包蔵量は減少するものの、その副次的な効果としてCS-IやCS-IIでは現れない5¹²ケージによる高いガス選択性が得られていた (Muromachi et al., 2014, 2016; Yuhara et al., 2019; Muromachi et al., 2022)。同じくHS-I派生構造であるHS-IIIでは、5¹²6²ケージ2個を使って5¹²6⁸ケージを形成するため、5¹²6³ケージは4³5⁶6³ケージとなり12面体として現れる。

イオン性ゲストである4級アンモニウム塩に新たにヘキシル鎖を導入したことで、変形を伴わずに5¹²6³ケージが安定化し、その結果として整然としたケージからなるHS-I構造が得られた。N4446カチオンのヘキシル鎖は5¹²6³ケージに安定して収まり、ブチル鎖は5¹²6²ケージあるいは5¹²6³ケージを占有する。ここで重要なのは、N4446カチオンが5¹²6³ケージを整然と安定化させることで5¹²ケージも歪みな

く形成された点であり、次節で解説するようにガス包蔵密度の向上に繋がっている。

4. 相平衡条件とガス包蔵量

相平衡条件データは、生成条件を示すだけでなく、生成したハイドレート構造を検討する手段としても有用である。相平衡データのln *P*-*T*⁻¹プロットの傾きはガス包蔵量を示唆することが、いくつかの仮定の下にClausius-Clapeyron式から考察される (Sloan et al., 2007; Barrer and Edge, 1967)。ハイドレートの構造は、X線回折等による結晶構造解析によって厳密に定義されるべきであり、相平衡データの傾きだけでは構造を決定しえない。一方で、近年の当該分野における材料探索が複雑化し、ゲストと水の相互作用による強いディスオーダーや複数ゲストの使用、異なるハイドレート相の混在などによってハイドレート構造を一義に決定できない場面も多々ある。また、相平衡条件を測定する際に使用する試料の量は、示差走査熱量測定では数十mg前後と少ないが攪拌式圧力容器を用いた温度探索法では数十g～数百gスケールの試料量で行われることが多く、X線回折測定や各種分光分析など非平衡状態あるいは部分的に採取されたサンプルを用いる測定方法に比して再現性、信頼性が高いと言える。

図4に、N3444Br, TBAB (N4444Br), N4445Br, N4446Clをイオン性ゲストとしたときのメタンガスあるいは二酸化炭素ガス圧下での相平衡条件を示している。従来セミクラスレートを生成するために広く用いられてきた

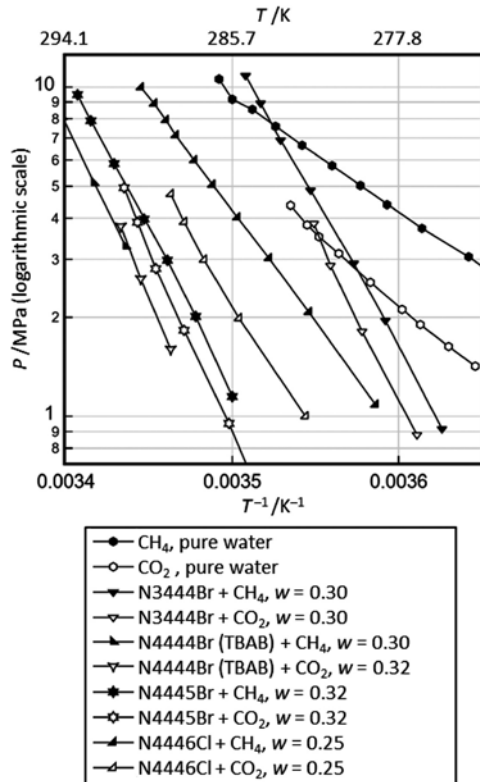


図4：N444R塩のアルキル鎖長による相平衡条件の比較。wは水溶液中のイオンの質量分率。CH₄, pure water (Adisasmito et al., 1991)；CO₂, pure water (Adisasmito et al., 1991)；N3444Br + CH₄, w = 0.30 (Muromachi et al., 2025)；N3444Br + CO₂, w = 0.30 (Muromachi et al., 2025)；N4444Br (TBAB) + CH₄, w = 0.30 (Arjmandi et al., 2007)；N4444Br (TBAB) + CO₂, w = 0.32 (Ye and Zhang, 2012)；N4445Br + CH₄, w = 0.32 (Muromachi et al., 2025)；N4445Br + CO₂, w = 0.32 (Muromachi et al., 2025)；N4446Cl + CH₄, w = 0.25 (Muromachi and Takeya, 2024)；N4446Cl + CO₂, w = 0.25 (Muromachi and Takeya, 2024)。

Figure 4: Comparison of phase equilibrium conditions between hydrates formed with N444R salts with different side chain lengths.

N4444Br (TBAB) は、本図に示したイオンの中では最も高い相平衡温度を示していることが分かる。1本のブチル基をプロピル基に短くしたN3444Br (3はプロピル基の意)を用いると大きく相平衡温度が下がる。7 MPa付近の高圧では純水系のメタンハイドレートおよびCO₂ハイドレートの曲線と交差していて、生成促進剤(プロモータ)としての効果がないことが分かる。これに対し、ブチル基をペンチル基に長くしたN4445Brを用いると、N4444Br (TBAB)にほど近い条件となる。さらにヘキシル基にまで側鎖を長くしたN4446Clでは、N4445Brよりも低い相平衡温度を示した一方で、N3444Br, N4444Br, N4445Brの相平衡温度圧力条件の傾きよりも小さい傾きを示している。これは、N4446Clハイドレートのガス包蔵量が他のハイドレートよりも高いことを示唆している。

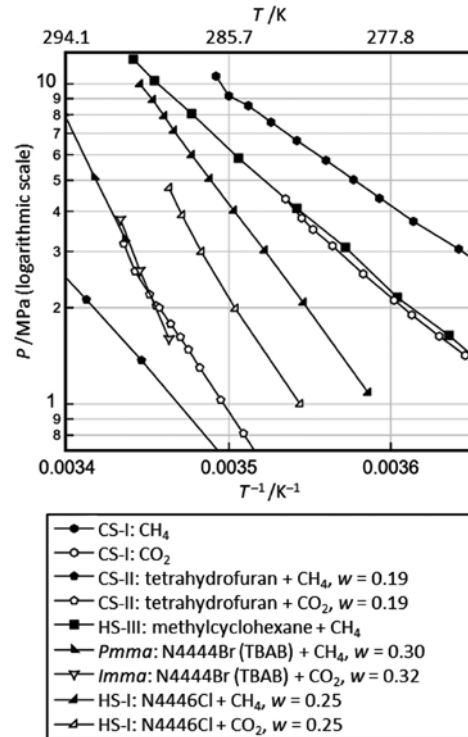


図5：ハイドレートの基本構造および派生構造の相平衡曲線の傾きの比較。CS-I: CH₄ (Adisasmito et al., 1991)；CS-I: CO₂ (Adisasmito et al., 1991)；CS-II: tetrahydrofuran + CH₄, w = 0.19 (Lee et al., 2012)；CS-II: tetrahydrofuran + CO₂, w = 0.19 (Lee et al., 2012)；HS-III: methylcyclohexane + CH₄ (Sun et al., 2002)；Pmma: N4444Br (TBAB) + CH₄, w = 0.30 (Arjmandi et al., 2007)；Imma: N4444Br (TBAB) + CO₂, w = 0.32 (Ye and Zhang, 2012)；HS-I: N4446Cl + CH₄, w = 0.25 (Muromachi and Takeya, 2024)；HS-I: N4446Cl + CO₂, w = 0.25 (Muromachi and Takeya, 2024)。

Figure 5: Comparison of slopes of phase equilibrium curves between basic and derived hydrate structures.

図5では、既知のハイドレート構造とN4446Clハイドレートの相平衡条件を示している。相平衡曲線の傾きを比較するとCS-IとHS-III (CH₄)が最も傾きが小さく、ガス包蔵量が最も高いと示唆される。メタンを包蔵するCS-IIはCS-I, HS-IIIに次いで傾きが小さいが、CO₂を包蔵するCS-IIはこれに対して傾きが大きくなっていて、CS-IIのCO₂包蔵量が小さいことが示唆される。N4446ClハイドレートはCS-IIに次ぐ傾きとなっていて、Pmma/Immaよりも小さい傾きである。CS-IIと異なり、特に3 MPa程度までの圧力域においてはメタンとCO₂で顕著な傾きの違いは見られない。

ガス包蔵量を比較するために、ガス包蔵密度を測定した実験結果を図6に示す。本実験は、攪拌機付きの内容積およそ100 mLの耐圧オートクレーブ容器にて実施し、4–7℃の過冷却度の下、圧力の低下がなくなるまで所定の圧力までガスを供給し続けた。この方法により容器内の水溶液のほぼすべてをハイドレート化した。気液界面を混合し

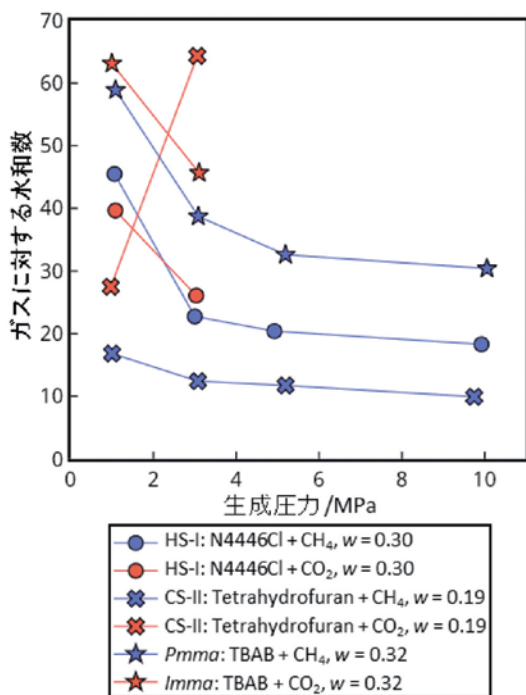


図6：ハイドレートの基本構造および派生構造のガス包蔵密度の比較（出典：Muromachi, Takeya, Science Advances, 2024. CC BY）

Figure 6: Comparison of gas capture density between basic and derived hydrate structures.

つつハイドレートを生成するこの手法は、ハイドレート中にガスを包蔵させ、未反応の水や水溶液を極力少なくできる信頼性の高い手法の一つ (Muromachi et al., 2016) である。図6では便宜的に取り込まれたガスに対する水和数をガス包蔵密度に相当する指標として用い、これを比較している。つまり、水和数が小さいほどガス包蔵密度が高い。5¹²ケージが100%占有されると仮定した理想的な水和数は、CS-II, HS-I, Pmmaについてそれぞれ8.5, 12.7, 27.3 (歪んだ5¹²ケージを除外した場合) である。

まずメタンについて見てみると、Pmmaは1 MPaでは水和数が60程度とガス包蔵密度は寡少であるが、5 MPa付近から歪んだ5¹²ケージを除外した場合の理想的な水和数である27.3付近に達する。HS-Iも同様の傾向で、3 MPa付近から水和数は20近くに到達し、より高い圧力ではわずかに低下した。結果的にPmmaのおよそ2倍のガス包蔵密度となった。これらの中でメタンに対する水和数が最も低いのはCS-IIであり、10程度の水和数となった。一方でCO₂について見てみると、CS-IIでは圧力の上昇に伴う水和数の増加が起きている、特異な挙動となっている。これに対しHS-IではCH₄の場合と同様に圧力の上昇による水和数の減少(ガス包蔵密度の上昇)が確認され、プロモータの存在下

でも予期せずCO₂が除外されてしまうなどの問題がなく包蔵できることが示された。HS-Iの理想的な水和数は12.7であることから、メタンおよびCO₂のどちらにおいても今後の材料探索によりガス包蔵密度をさらに向上させられる余地が残っている。

5. 結言

本稿では、近年著者らが発見したイオンによって生成するHS-I構造について解説した。独自に設計したイオン性ゲスト分子 (N4446Cl) によってHS-I特有のキー構造を安定化させ、ハイドレートにおける最後の基本構造 HS-I を初めて生成することに成功した。HS-Iの結晶構造は派生構造 (Pmma, Imma) よりも対称性が高く、N4446カチオンが整然とした15面体ケージを安定化することが確認された。また、ガス吸収実験から、HS-Iは従来のPmma/Imma構造に比べおよそ2倍のガス包蔵密度を有し、さらにHS-IIIでは困難なCO₂の包蔵も可能であった。これにより、天然ガスや合成燃料の輸送・貯蔵、CO₂の分離・回収などの応用が期待される。一方で、N4446Cl以外にHS-Iを形成し得るイオン性ゲストがあるかなど、本構造についてはいまだ未解明な点が多くあり、今後の研究開発が期待される。

さらに今回の成果により、水を用いた新たな材料探索への道も開かれた。CS-I, CS-II, HS-Iという3つの基本構造すべてが実現したため、今後はこれらを組み合わせた混合相の探索が可能となる。図2に示したように、Frank-Kasper相では幾何学的に無限の組合せが想定され、合金では27種類が見ついている。同様にハイドレートでも、HS-Iのキー構造を安定化し、CS-I・CS-IIと組み合わせることで多様な新構造が創出できると考えられる。これにより、高いガス包蔵密度や優れた蓄熱特性を持つ新規材料が生み出される可能性がある。また、今回用いられた、キー構造をガスなどのゲストを複数用いて安定化するのではなく、つなぎ合わせた一つのゲスト(ハイドレートの場合は4級アンモニウム塩)により一挙に安定化するアプローチは、同じFrank-Kasper相に属する14族元素の包接化合物やポリマー、ソフトマターなどにも応用可能であり、幅広い分野での新規材料開発の基盤技術となることが期待される。

謝辞

本稿で解説した著者らの研究の一部はJSPS科研費18K13710および23K03723の助成を受けたものであり、ここに謝意を表する。

参考文献

- Adisasmito, S., R. J. Frank III and E. D. Sloan Jr (1991) Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures *J. Chem. Eng. Data*, 36, 68–71.
- Arjmandi, M., A. Chapoy and B. Tohidi (2007) Equilibrium Data of Hydrogen, Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and Natural Gas in Semi-Clathrate Hydrates of Tetrabutyl Ammonium Bromide *J. Chem. Eng. Data*, 52, 2153–2158.
- Barrer, R. M. and A. V. J. Edge (1967) Gas hydrates containing argon, krypton and xenon: kinetics and energetics of formation and equilibria *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, 300, 1–24.
- Davidson, D. W. (1973) Clathrate Hydrates *Water Compr. Treatise*, 2, 115–661.
- Douzet, J., M. Kwaterski, A. Lallemand, F. Chauvy, D. Flick and J.-M. Herri (2013) Prototyping of a real size air-conditioning system using a tetra-n-butylammonium bromide semiclathrate hydrate slurry as secondary two-phase refrigerant – Experimental investigations and modelling *Int. J. Refrig.*, 36, 1616–1631.
- Dutour Sikirić, M., O. Delgado-Friedrichs and M. Deza (2010) Space fullerenes: a computer search for new Frank–Kasper structures *Acta Crystallogr. A*, 66, 602–615.
- Dyadin, Yu. A., I. V. Bondaryuk and L. S. Aladko (1995) Stoichiometry of clathrates *J. Struct. Chem.*, 36, 995–1045.
- Dyadin, Yu. A. and K. A. Udachin (1987) Clathrate polyhydrates of peralkylonium salts and their analogs *J. Struct. Chem.*, 28, 394–432.
- Jeffrey, G. A. (1984) Hydrate inclusion compounds *Incl. Compd.*, 1, 135–190.
- Lee, Y.-J., T. Kawamura, Y. Yamamoto and J.-H. Yoon (2012) Phase Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran (THF) + CH₄, THF + CO₂, CH₄ + CO₂, and THF + CO₂ + CH₄ Hydrates *J. Chem. Eng. Data*, 57, 3543–3548.
- Matsumoto, M. and H. Tanaka (2011) On the Structure Selectivity of Clathrate Hydrates *J. Phys. Chem. B*, 115, 8257–8265.
- Muromachi, S., M. Kida, M. Morimoto, S. Yamane and S. Takeya (2022) Designing the structure and relevant properties of semiclathrate hydrates by partly asymmetric alkylammonium salts *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24, 18198–18204.
- Muromachi, S. and S. Takeya (2024) Guest size effects on a robust structure of semiclathrate hydrates and their thermophysical properties *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 26, 3315–3321.
- Muromachi, S. and S. Takeya (2024) Discovery of the final primitive Frank-Kasper phase of clathrate hydrates *Sci. Adv.*, 10, eadp4384.
- Muromachi, S., S. Takeya, S. Alavi and J. A. Ripmeester (2022) Structural CO₂ capture preference of semiclathrate hydrate formed with tetra-n-butylammonium chloride *CrystEngComm*.
- Muromachi, S., S. Takeya, K. Suzuki and N. Tenma (2025) Phase equilibrium data for semiclathrate hydrates formed with *n*-propyl, tri-n-butylammonium bromide and tri-n-butyl, n-pentylammonium bromide under methane, carbon dioxide and nitrogen gas pressure *Fluid Phase Equilibria*, 587, 114213.
- Muromachi, S., S. Takeya, K. Suzuki and N. Tenma (2025) Phase Equilibrium Data and Phase Behavior in Formation Systems of Semiclathrate Hydrates Formed with Partly Asymmetric Quaternary Ammonium Salts under Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen Gas Pressure *J. Chem. Eng. Data*, 70, 2787–2796.
- Muromachi, S., K. A. Udachin, S. Alavi, R. Ohmura and J. A. Ripmeester (2016) Selective occupancy of methane by cage symmetry in TBAB ionic clathrate hydrate *Chem. Commun.*, 52, 5621–5624.
- Muromachi, S., K. A. Udachin, K. Shin, S. Alavi, I. L. Moudrakovski, R. Ohmura and J. A. Ripmeester (2014) Guest-induced symmetry lowering of an ionic clathrate material for carbon capture *Chem Commun*, 50, 11476–11479.
- Muromachi, S., Y. Yamamoto and S. Takeya (2016) Bulk phase behavior of tetra-n-butylammonium bromide hydrates formed with carbon dioxide or methane gas *Korean J. Chem. Eng.*, 33, 1917–1921.
- Nakayama, H. and S. Torigata (1984) Hydrates of Organic Compounds. VIII. The Effect of Carboxylate Anions on the Formation of Clathrate Hydrates of Tetrabutylammonium Carboxylates *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 171–174.
- Ogoshi, H. and S. Takao (2004) Air-conditioning system using clathrate hydrate slurry *JFE Tech Rep*, 3, 1–5.
- Oyama, H., W. Shimada, T. Ebinuma, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao and H. Narita (2005) Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals *Fluid Phase Equilibria*, 234, 131–135.
- Ripmeester, J. A., S. Alavi and C. I. Ratcliffe (2022) An Introduction to Clathrate Hydrate Science *Clathrate Hydrates*, 1–26.

- Shimada, J., M. Shimada, T. Sugahara, K. Tsunashima, Y. Takaoka and A. Tani (2021) Phase equilibrium temperature and dissociation enthalpy in the tri-*n*-butylalkylphosphonium bromide semiclathrate hydrate systems Chem. Eng. Sci., 236, 116514.
- Sloan, E. D. Jr., C. A. Koh and C. A. Koh (2007) Clathrate Hydrates of Natural Gases.
- Stackelberg, M. v. and H. R. Müller (1951) On the Structure of Gas Hydrates J. Chem. Phys., 19, 1319–1320.
- Sun, Z.-G., S.-S. Fan, K.-H. Guo, L. Shi and R.-Z. Wang (2002) Equilibrium hydrate formation conditions for methylcyclohexane with methane and a ternary gas mixture Fluid Phase Equilibria, 198, 293–298.
- Yang, L., C. A. Tulk, D. D. Klug, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, B. C. Chakoumakos, L. Ehm, C. D. Martin and J. B. Parise (2009) Synthesis and characterization of a new structure of gas hydrate Proc. Natl. Acad. Sci., 106, 6060–6064.
- Ye, N. and P. Zhang (2012) Equilibrium Data and Morphology of Tetra- *n* -butyl Ammonium Bromide Semiclathrate Hydrate with Carbon Dioxide J. Chem. Eng. Data, 57, 1557–1562.
- Yuhara, D., K. Yasuoka, S. Takeya and S. Muromachi (2019) Anisotropy of dodecahedral water cages for guest gas occupancy in semiclathrate hydrates Chem. Commun., 55, 10150–10153.
- 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.
- 室町実大, 竹谷敏 (2016) セミクラスレートの結晶構造と融点およびガス包蔵特性 熱物性, 30, 140–147.

■ 紀要「低温科学」の変遷

- ・低温科学, 第1輯 (1944年) - 第10輯 (1953年)
- ・低温科学. 生物篇, 第11輯 (1954年) - 第35輯 (1978年)
- ・低温科学. 物理篇, 第11輯 (1953年) - 第53輯 (1995年)
- ・低温科学. 物理篇. 資料集, 第27輯 (1970年) - 第63輯 (2005年)
(このうち, 第1輯 (1944年12月) - 第3輯 (1950年12月) は岩波書店発行, 第4輯 (1948年10月) は北方出版社発行, 第5輯 (1950年12月) 以降は低温科学研究所発行)
- ・低温科学. 第64巻 (2005年) ~
※第68巻 (2009年) Supplement Issue (英文増刊号発行)

■ 著作権

- ・本紀要に掲載された論文の著作権は, 北海道大学低温科学研究所に属する.
- ・ただし, 原著者が出典を明示して再利用することは妨げない.
- ・また, 掲載論文の一部または全部を電子的に蓄積し, 北海道大学低温科学研究所が行う情報提供サービスにより公開することがある.

2026年3月10日

発行者 北海道大学 低温科学研究所
〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目
URL : <https://www2.lowtem.hokudai.ac.jp/>

編集者 内田 努
佐崎 元

印刷・製本 柏楊印刷株式会社



北海道大学 低温科学研究所
Institute of Low Temperature Science,
Hokkaido University, Sapporo, Japan
<https://www2.lowtem.hokudai.ac.jp/>