

分子動力学シミュレーションを用いた
メタンハイドレートの
核生成，結晶成長，相平衡の解析

Analysis of nucleation, crystal growth, and
phase equilibrium for methane hydrate by
molecular dynamics simulations

2017年度

慶應義塾大学大学院 理工学研究科

湯原 大輔

論文要旨

クラスレート水和物とは、水分子が水素結合により作るかご状の構造の中に、メタンなどの分子が閉じ込められることで形成される結晶状の固体である。クラスレート水和物は、新たなエネルギー・環境問題の解決に可能性を秘めた物質であり、様々な応用が期待されている。本研究ではメタンハイドレートに注目し、核生成過程、結晶成長過程、相平衡状態について分子動力学(MD)シミュレーションを用いて解析した。

最初に、200回の核生成シミュレーションを行い、核生成速度と臨界核サイズを求めた。解析には mean first-passage time(MFPT)法及び survival probability(SP)法を用いた。両手法から得られた核生成速度は共に良く一致し、先行研究とも良く一致した。一方、MFPT法により求めた臨界核サイズについては先行研究よりも大きな値が得られた。これは本モデルに用いられている近似に起因すると考えられるが、おおよその臨界核サイズを概算するには十分な精度であると考えられる。本解析により、上記手法がメタンハイドレートのような複雑な構造の核生成過程の解析に有用であることがわかった。

次に、水/メタン界面付近でのメタンハイドレートの結晶成長シミュレーションを行い、成長メカニズムの解析を行った。メタン分子がハイドレートのケージに取り込まれるとその挙動が制限されることに注目し、そこから結晶成長過程を解析した。その結果、結晶成長過程はメタン分子が結晶核上に吸着し、その周りにケージ構造が形成されることで進行することがわかった。また、界面付近の結晶成長速度が他の場所に比べて速いことを明らかにし、界面に沿う方向へ成長が進行していくという実験的事実に分子論的な解釈を与えることに成功した。

最後に、水/メタン/メタンハイドレート共存系において温度・体積一定(*NVT*)シミュレーションを行い、三相平衡条件を求めた。ハイドレートの崩壊あるいは成長に伴う系内の圧力及びポテンシャルエネルギーの変化を観測し、ある温度での平衡圧力を求めることに成功した。本研究で得られた平衡圧力は、先行研究で温度・圧力一定(*NPT*)シミュレーションで求められたものよりも高い値となった。この結果の違いは、本研究では先行研究と比較して長い計算時間、大きな計算系を用いたこと、界面張力の効果を考慮した圧力計算を行ったことに起因していると考えられる。特に、*NPT*シミュレーションでは界面張力の効果を無視して圧力制御を行っていることより、圧力計算方法の違いが最も影響したのではないかと考えられる。本研究で用いた *NVT*シミュレーションは、系内の圧力が計算中に自動的に変化するため、*NPT*シミュレーションよりも少ない計算量で平衡条件を見つけることが可能となる。また、界面張力を考慮しながら圧力を計算できるため、様々な多相共存系において相平衡条件を求める際に有用であると考えられる。

Thesis Abstract

Clathrate hydrates are crystalline solids consisting of hydrogen-bonded water molecules forming cages that enclose the guest molecules. Understanding mechanisms of formation process and phase equilibrium states of clathrate hydrates is crucial for scientific interests and various potential industrial applications. Molecular Dynamics (MD) simulations play a significant role to cultivate understanding of various physical properties for hydrate systems at molecular scale. In this study, the nucleation process, crystal growth process, and phase equilibrium condition of methane hydrate were analyzed by MD simulations.

Firstly, the nucleation rate and critical nucleus size of methane hydrate were statistically estimated using 200 nucleation MD simulations. The mean first-passage time (MFPT) method and survival probability (SP) method were employed to calculate them. The nucleation rates calculated by both methods were in good agreement, and the critical nucleus size estimated by the MFPT method was higher than values obtained by the previous study. Although more rigorous approach is required to calculate the accurate critical nucleus size, these methods are useful to analyze the nucleation process.

Secondly, the mechanisms of crystal growth of methane hydrate near the water/methane interface were analyzed. We found that new cages were stabilized when sharing faces with the hydrate seed. Moreover, the calculated growth rate in the direction that covers the water/methane interface was faster than that in the direction normal to the interface.

Finally, the three-phase equilibrium conditions of water/methane/methane hydrate system were estimated by isometric-isothermal (NVT) MD simulations. We found that the calculated equilibrium conditions were higher than those reported by previous isobaric-isothermal (NPT) simulation studies and experimental data. The differences between our results and previous simulation studies were caused by the long computational time, large system size and more importantly the pressure calculation method employed. We monitored the pressure in the methane phase, far from the interfaces, and confirmed that it was higher than the total pressure of the system. This fact clearly highlights the difficulties in the pressure control for multiphase systems. The pressure control is not required in NVT simulations, which is beneficial to predict the phase equilibrium conditions for multi-phase systems.

目次

第 1 章	序論	1
1.1	クラスレート水和物	1
1.2	メタンハイドレートの核生成，結晶成長及び相平衡	3
1.2.1	メタンハイドレートの核生成	3
1.2.2	メタンハイドレートの結晶成長	4
1.2.3	メタンハイドレートの三相平衡状態	5
1.3	本研究の目的	7
第 2 章	分子動力学法	9
2.1	概要	9
2.2	初期条件	9
2.2.1	初期構造	9
2.2.2	境界条件	10
2.3	原子・分子間相互作用	10
2.3.1	Lennard-Jones ポテンシャル	11
2.3.2	Lorentz-Berthelot 則	12
2.3.3	Coulomb ポテンシャル	12
2.4	運動方程式の数値解法	12
2.4.1	Verlet 法	13
2.4.2	Velocity-Verlet 法	13
2.4.3	Leap-Frog 法	14
2.4.4	数値積分法の選定	14
2.5	Coulomb 力の扱い	15
2.5.1	Ewald 法	15
2.5.2	Particle Mesh Ewald 法	16
2.6	拘束動力学	16
2.7	温度・圧力制御法	18
2.7.1	Nosé-Hoover 法	18

2.7.2	Parrinello-Rahman 法	19
2.8	温度・圧力の計算方法	21
2.9	分子モデル	21
第 3 章	メタンハイドレートの核生成過程	23
3.1	核生成過程	23
3.2	核生成の解析方法	25
3.2.1	核の定義	25
3.2.2	MD シミュレーションを用いた解析方法	26
3.3	シミュレーション条件	31
3.4	Mean First-Passage Time 法による解析	33
3.5	Survival Probability による解析	38
3.6	本章のまとめ	40
第 4 章	メタンハイドレートの結晶成長過程	42
4.1	シミュレーション条件	42
4.2	結晶成長過程の解析	44
4.2.1	結晶成長のメカニズム	44
4.2.2	水/メタン界面付近での成長挙動	47
4.3	本章のまとめ	50
第 5 章	メタンハイドレートの三相平衡状態	51
5.1	シミュレーション条件	51
5.2	三相平衡条件の解析	53
5.2.1	平衡圧力の算出	53
5.2.2	先行研究との比較	59
5.2.3	本章のまとめ	65
第 6 章	結論	67
	謝辞	69
	参考文献	70

目次

2.1	周期境界条件の模式図	11
2.2	TIP4P/Ice の模式図	22
3.1	反応座標系における自由エネルギー障壁	24
3.2	MCG-1 モノマーの模式図	26
3.3	MCG-1 オーダーパラメータによって定義される核の模式図	27
3.4	自由エネルギー障壁が存在する一次元活性化過程の概念図	28
3.5	MFPT のふるまいを吸収境界 b の観点から考えた場合の概念図	29
3.6	水/メタン系のスナップショット (核生成の解析)	32
3.7	200 回の核生成シミュレーションから得られた MFPT	34
3.8	結晶成長を考慮した MFPT	35
3.9	20 個の計算セルの結果から得られた MFPT	35
3.10	50 個の計算セルの結果から得られた MFPT	36
3.11	100 個の計算セルの結果から得られた MFPT	36
3.12	150 個の計算セルの結果から得られた MFPT	37
3.13	$n_t = 40$ における SP とそのフィッティングカーブ	39
3.14	$n_t = 40$ における SP の $0.76 \leq P_{\text{surv}}(t) \leq 1.00$ の範囲での片対数グラフ	40
4.1	水/メタン/メタンハイドレート系のスナップショット (結晶成長の解析)	43
4.2	メタン分子のトラジェクトリー	44
4.3	メタン分子 M_x の $t = 70$ ns 及び $t = 100$ ns での様子	46
4.4	$t = 100$ ns における結晶中のメタン分子	48
4.5	結晶中に取り込まれたメタン分子数の時間発展	49
5.1	水/メタン/メタンハイドレート系のスナップショット (相平衡条件の解析)	52
5.2	$T = 300$ K における MD トラジェクトリーのスナップショット	54
5.3	$T = 300$ K におけるポテンシャルエネルギーと圧力の時間発展	55
5.4	$T = 285$ K におけるポテンシャルエネルギーと圧力の時間発展	57
5.5	メタンハイドレートの三相平衡条件	58

5.6	各温度でのメタン分子の数密度と圧力の関係	63
5.7	$T = 300$ K のある MD トrajекトリーにおいて, 異なる計算方法で求めた 圧力の時間発展	64

表目次

1.1	水和物における 3 種類の結晶構造の幾何情報	2
2.1	分子モデルの各種パラメータ	22
3.1	計算条件 (核生成の解析)	31
3.2	各サンプル数における核生成速度と臨界核サイズ	37
3.3	各 n_t において, SP から求められた核生成速度	40
4.1	計算条件 (結晶成長の解析)	43
5.1	計算条件 (相平衡条件の解析)	52
5.2	各平衡点上で求めた ΔH	59
5.3	ΔH の平均値に関する先行研究との比較	60
5.4	図 5.5 における相平衡線の傾き	60

第 1 章

序論

1.1 クラスレート水和物

人類が現在直面している諸問題の中で、エネルギー・環境問題は喫緊の課題であり、持続可能な社会の実現のためには、あらゆる手段を講じて解決を目指す必要がある。本研究で扱うクラスレート水和物は、エネルギー・環境問題の解決に貢献できる可能性を秘めた物質の一つとして注目されている。本節では、本研究の意義・目的への導入として、クラスレート水和物とその特徴について説明し、期待されているエネルギー・環境関連技術を紹介する。

クラスレート水和物 (包接水和物, クラスレートハイドレート) とは、水分子が水素結合により作るかご状の構造の中に、メタン, エタン, 二酸化炭素などの分子が閉じ込められることで形成される結晶状の固体である [1, 2]。かご状の構造はケージと呼ばれ、その内部に包接された分子はゲスト分子と呼ばれる。多くのクラスレート水和物の結晶構造は構造 I, 構造 II, 構造 H の 3 種類に大別される。構造 I は自然界で圧倒的に多く存在する構造であり、比較的小さい (0.4 - 0.55 nm) ゲスト分子を包接する。構造 II は比較的大きい (0.6 - 0.7 nm) ゲスト分子を包接し、人工的な環境下に多く存在する。構造 H は両環境下に存在するが、分子寸法の小さい分子と大きい分子の 2 種類のゲスト分子が共存しているときにのみ生成する [2]。これら 3 つの構造は、それぞれ以下に示す 5 種類のケージがいくつか組み合わせられて結晶の単位構造を形成する。

5^{12}	: 5 角形の 12 面体
$5^{12}6^2$: 5 角形 12 面と 6 角形 2 面からなる 14 面体
$5^{12}6^4$: 5 角形 12 面と 6 角形 4 面からなる 16 面体
$5^{12}6^8$: 5 角形 12 面と 6 角形 8 面からなる 20 面体
$4^35^66^3$: 4 角形 3 面, 5 角形 6 面, 6 角形 3 面からなる 12 面体

結晶の単位格子は構造 I および構造 II では立方体であり、構造 H では 6 角柱である。各結晶構造の幾何情報を表 1.1 に示す。

水和物のケージにフィットするゲスト分子についても調査が行われている。von Stackelberg

表 1.1 水和物における 3 種類の結晶構造の幾何情報

結晶構造	構造 I		構造 II		構造 H		
	Small	Large	Small	Large	Small	Medium	Large
表記法	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
単位格子中のケージ数	2	6	16	8	3	2	1
ケージの内径 (nm)	~ 0.51	~ 0.58	~ 0.50	~ 0.66	~ 0.50	~ 0.53	~ 0.86
単位格子中の水分子数	46		136		34		

[3] はゲスト分子を分子径の大きさの順に並べ、そのゲスト分子が構造 I, II の 4 種類のケージのうちどのケージに入れば安定であるかを調べた。大きすぎる分子はケージの中に入らず、また小さすぎる分子はケージを安定化できない。あるゲスト分子に対してどの結晶構造のケージが安定な構造かを判定するには、ケージ径と分子径の比率を求めることが有用である。Solan と Fleyfell [4] はゲスト分子の分子径とケージ径の比が 0.78 以上であれば、その分子はそのケージを安定化できるとしている。また、その比が 1.0 を数 % 超えるとその分子はケージに入ることができない。

上記のように、あるゲスト分子がどのケージに適合するかは分子径/ケージ径比により概ね判断できる。本研究で扱うメタンハイドレートについて考える。メタンは 5^{12} ケージ、 $5^{12}6^2$ ケージ、 $5^{12}6^4$ ケージのいずれにも入り得る。しかし、上記した比を考えるとメタンは 5^{12} ケージと $5^{12}6^2$ ケージに対する適合性が良く、 $5^{12}6^4$ ケージには小さすぎるのでメタンハイドレートは構造 I をとる。

クラスレート水和物は 19 世紀初頭に Davy [5], Faraday [6] によって発見され、その後、X 線回折法により多くの結晶構造やゲスト物質との関係が明らかになった。1930 年代には欧米で問題になっていたパイプラインの閉塞事故が、パイプライン中でのクラスレート水和物の生成に起因することが明らかになった [7]。パイプラインの閉塞は、オイルメジャー企業にとってパイプライン運用の安全性、あるいはパイプラインのメンテナンスコスト低減という観点で極めて重要な問題であり、パイプライン中でのハイドレート生成の抑制・阻害の研究は企業、研究機関を通して盛んに行われている [8–12]。近年になると、多量の炭化水素がクラスレート水和物の形で世界中の深海底下や永久凍土域に埋蔵されていることが確認され、これらを新たなエネルギー資源として利用することが期待され始めた [13–15]。特に、日本近海には南海トラフをはじめ、非常に多くの天然ガスハイドレートが埋蔵されていることが確認されており、日本でもその注目度は高い [16]。2001 年より長期的なメタンハイドレート資源化プロジェクト (MH21) が立ち上げられ、現在も研究・開発が行われている [17, 18]。その他にも、クラスレート水和物の利用を視野にいれた様々な研究が進められている [19]。例えば、ガスの輸送・貯蔵 [20–23]、ガスの分離・回収 [24–26]、蓄冷熱 [27–30] などへの応用が提案されている。

1.2 メタンハイドレートの核生成，結晶成長及び相平衡

クラスレート水和物の工業的利用には，クラスレート水和物の生成過程及び相平衡状態に関する理解が必要となる．本研究では，クラスレート水和物の代表的な一つであるメタンハイドレートを対象に議論を進める．メタンハイドレートは，水/メタン系の水相内にて生成する．この生成過程は，核生成及び結晶成長に分けることができ，それぞれのメカニズムは異なる．また，メタンハイドレート系のとりうる相平衡状態の中で最も重要なのは，水/メタン/メタンハイドレートの三相平衡状態である．本節では，メタンハイドレートの核生成，結晶成長，三相平衡状態に関する先行研究を紹介し，それを基に本研究の焦点について述べる．

1.2.1 メタンハイドレートの核生成

核生成は生成過程における最初の過程であり，一般的には，準安定状態の相内から新たな相として小さな核が生成される活性化過程のことを指す [31, 32]．クラスレート水和物の核生成について，実験による研究結果が報告されているが [33]，核生成を実験で観察するのは，核生成が起きる時間スケールと生成する核のサイズが非常に小さいため困難を極める．一方，分子動力学 (MD) シミュレーションは核生成のようなメゾスコピック領域での現象を解析するのに有用な方法であり，これまでにメタンハイドレートの核生成を対象に多くの研究が行われている．2009年，Walshらは水/メタン系内でのメタンハイドレートの核生成 MD シミュレーションに成功した [34]．その後，メタンハイドレートの結晶核がどのように形成されていくかについて多数の成果が報告された [35–38]．これらの研究により，メタンハイドレートの核生成では，まずアモルファス構造が形成され，その構造転移によって構造 I が形成されることが明らかになった．また，クラスレート水和物の構造を判別するオーダーパラメータの開発も進められてきた [39–41]．核生成の解析において，形成される結晶形を特定することは非常に重要である，しかし，複雑なアモルファス構造まで判別するのは非常に困難であり，多くの研究者が苦しめられてきた．そんな中，Barnesらは水分子とメタン分子の位置関係からハイドレートの構造を定義する新たなオーダーパラメータを開発し，これがアモルファス構造をもつ結晶についても有効であることが示された [42]．

以上の研究は，そのほとんどが核生成中に形成される結晶構造の解析であり，核生成の解析において重要な，核生成速度や臨界核サイズに関する研究例はあまり報告されていない．ここで核生成速度とは，単位体積，単位時間あたりに生成される核の個数を表す物理量であり，臨界核サイズとは，生成した核が核として安定に存在できる最小の大きさを表す物理量である [31, 32]．メタンハイドレートの核生成は，MD シミュレーションにおいて「起こりにくい現象」であり，観測にはマイクロ秒オーダーの計算が必要である．さらに，核生成は確率論的過程であるため，核生成速度と臨界核サイズを求めるには多数の核生成現象を観測し，統計的な解析を行う必要がある．よって，メタンハイドレートの核生成速度及び臨界核サイズの解析は莫大な計算コスト

トを要し、これが研究の歩みを緩める大きな要因となっていた。Colorado School of Mines の研究グループは、スーパーコンピューターを用いることで計算コストの問題を克服し、これらの解析を試みた。Walsh らは、メタンハイドレートの核生成シミュレーションを 10 回程度繰り返し、その結果を基に核生成速度を算出した [43]。その後、Barnes らは同様のシミュレーションを 200 回行い、その統計データから核生成速度及び臨界核サイズを求めた [44]。

Barnes らの研究は、スーパーコンピューターを駆使することで成し遂げられたが、200 回の MD シミュレーション以外にも、解析の中で数千回以上の MD シミュレーションを追加で行っている。これは決して容易なことではなく、莫大な時間・金銭コストを要する。そこで、メタンハイドレートに限らず、核生成過程の解析手法がどのように発展してきたかを振り返り、より簡便な解析手法の可能性を探ることとする。MD シミュレーションを用いた核生成の解析は、比較的解析が容易な、単原子分子や水分子の液滴、気泡の生成シミュレーションを通して発展してきた [45–57]。その中で、古典核生成理論 [31] をベースとした核生成速度及び臨界核サイズの解析手法が提案されている。Yasuoka と Matsumoto はアルゴンの液滴核生成シミュレーションを行い、核生成速度及び臨界核サイズを求めるための Yasuoka-Matsumoto 法を開発した [45]。その後、Wedekind らが Mean First-Passage Time 法 [58] を、Chkonia らが Survival Probability 法 [59] を同様の解析に適用できることを示した。これらの手法は、MD シミュレーションのデータさえあれば、非常に短い計算時間で核生成速度及び臨界核サイズを算出することを可能にする。よって、これらの手法がメタンハイドレート系にも適用可能であれば、Barnes らが解析のために追加で行った莫大な量の MD シミュレーションが不要となる。つまり、解析にかかるコストを大幅に低減できる。さらに、古典核生成理論をベースとした理論モデルがメタンハイドレートの複雑な核生成過程を説明することができるかどうかを確かめるという意味でも、上記手法の適用を試す価値は大きい。そこで本研究では、Colorado School of Mines の研究グループと協力し、メタンハイドレートの核生成 MD シミュレーションの結果に上記解析手法を適用することを目指した。特に、Mean First-Passage Time 法及び Survival Probability 法に注目し、これらを用いてメタンハイドレートの核生成速度及び臨界核サイズを算出した。

1.2.2 メタンハイドレートの結晶成長

水/メタン系内で核生成したメタンハイドレートは、さらに結晶を増大させる。この過程は結晶成長とよばれ、実験でも観測可能である。これまで、実験による様々なクラスレート水和物の結晶成長過程の研究が行われており、メタンハイドレートについても盛んに議論が行われてきた [1]。1980 年代より、実験データを基に結晶成長モデルの構築が行われ、ゲスト分子のハイドレート表面への物質移動と、ハイドレート表面における結晶化によって成長メカニズムが説明された [60–63]。また、Sugaya と Mori は HFC-134a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) と水の界面上におけるハイドレートの生成過程を観測し、ハイドレートの成長が界面に沿って進行することを明らかにした [64]。その後、メタンハイドレートについても同様の現象が確認され、界面に沿った成長過程の理論モデルが開発された [65, 66]。この他にも、成長阻害剤の効果 [67–70] や、多孔質媒体中

での成長過程 [71, 72] など、応用を意識した様々な研究が行われている。

以上のように、結晶成長の研究は実験を通して著しく発展しており、そのメカニズムを説明するための理論モデルも多く提案されている。一方、結晶成長メカニズムを分子レベルで理解するために、MD シミュレーションを用いた解析も行われている。Vatamanu と Kusalik は、メタンを溶解させた水とメタンハイドレートの共存系において、メタンハイドレートの結晶成長 MD シミュレーションを行った [73]。その結果、ハイドレート表面上に形成されつつあるケージ構造にメタンが一度トラップされると、そのケージは安定に存在し続ける傾向があることがわかった。このケージ安定性は結晶成長速度に影響しており、メタンハイドレートの方が、氷 Ih よりも速く成長することが観測された。しかし、水相には溶解度にして実験値の 200 倍以上のメタンが含まれていたため、過飽和度が非常に高い条件下での結果であったことには注意が必要である。実験値と同様の溶解度では、成長速度が大きく低下することも考えられる。Liang と Kusalik は同様の結晶成長 MD シミュレーションを行い、形成される結晶形について詳細な解析を行った [74]。その結果、メタンハイドレートの基本構造である構造 I のほかに、構造 II で見られる 5^{12} ケージが連なった構造や、 $5^{12}6^3$ ケージという特殊なケージが連なった構造が確認された。この $5^{12}6^3$ ケージは構造 I 及び構造 II には属さないが、核生成 MD シミュレーションでも形成されているのが確認されている [35–37]。Nguyen らは、過冷却度が高い条件下で構造 I ハイドレート表面に構造 II ハイドレートが形成される様子を MD シミュレーションで観測し、その 2 つの構造間に $5^{12}6^3$ ケージが形成されていたのを確認した [75]。これより、 $5^{12}6^3$ ケージは構造 I と構造 II をつなぐ重要な役割を果たしていると予測された。

以上の MD シミュレーションを用いた研究で、メタンハイドレートの結晶成長過程における結晶形についての理解が深まった。これらの研究は、いずれも水/ハイドレート界面に注目したものであるが、水/メタン界面の影響に関する理解も重要である。本研究では、水/メタン界面付近におけるメタンハイドレートの結晶成長に注目する。特に、実験で確認された気液界面に沿ってハイドレートが成長していく現象 [64, 65] について MD シミュレーションを用いて解析し、成長メカニズムの分子論的な理解を得ることを目指す。

1.2.3 メタンハイドレートの三相平衡状態

クラスレート水和物の工業的応用の実現には、水、ゲスト分子、クラスレート水和物の三相平衡状態に関する理解が不可欠である。メタンハイドレートを対象に言い換えれば、水/メタン/メタンハイドレート共存系における三相平衡状態に関する理解が重要となる。ここで、水/メタン/メタンハイドレート系において温度が一定に保たれているとする。すると、この系 (2 成分 3 相系) の自由度はギブスの相律より 1 であるため、三相平衡圧力が一意に求まる。つまり、メタンハイドレートの三相平衡条件は、温度、圧力を軸とするグラフ上で 1 本の線によって記述できる。このグラフは一般的に相図と呼ばれ、メタンハイドレートについて相図を得ることができれば、温度・圧力によってハイドレートの生成/分解過程を制御することが可能となる。実験によるメタンハイドレートの相図取得はこれまで多く行われており、広い温度・圧力領域について相

平衡条件が明らかになっている [76–81]。これまで、メタンハイドレートに限らず、様々なクラスレート水和物について相図を取得する実験が行われている。しかし、膨大な種類のクラスレート水和物について相平衡条件を網羅するには、実験によるアプローチだけでは時間・金銭コストがかかりすぎる。そこで、クラスレート水和物の相平衡条件を予測するための理論的アプローチも進んでいる。van der Waals and Platteeuw モデルは、クラスレート水和物の相平衡条件予測に広く用いられている統計熱力学モデルである [82]。相平衡状態では水相及びハイドレート相の水分子の化学ポテンシャルが一致する。van der Waals and Platteeuw モデルは、これを利用して相平衡条件を予測するモデルであり、必要な時間・金銭コストを鑑みると非常に強力な予測方法である。しかし、計算の一部で実験データが必要であったり、モデルのシンプルさ故にゲスト分子の種類によっては予測精度が落ちるといった問題を抱えている。一方、分子シミュレーションを用いた相図予測方法の開発も多く行われている。以下に、メタンハイドレートを対象に分子シミュレーションによって相図予測を行った研究例を挙げる。

ここでは、分子シミュレーションの内、モンテカルロ (MC) シミュレーションと MD シミュレーションを用いた研究に注目する。これらを用いてメタンハイドレートの三相平衡状態を再現するためには、まず分子モデルの選定が重要となる。水分子及びメタン分子のモデルとして、これまで様々なものが提案されているが、これらの組み合わせによって予測される相平衡条件は異なる [83]。本研究では、議論が複雑になるのを避けるため、水分子モデルに TIP4P/Ice [84] を用いた場合のみに絞って話を進める。本モデルは、最近の分子シミュレーションを用いたメタンハイドレートの研究で一般的に用いられているものである。

まずは MC シミュレーションを用いた研究例について述べる。Jensen らは、熱力学積分法を用いて水分子とメタン分子の化学ポテンシャルを求め、それを基にメタンハイドレートの三相平衡条件を求めた [85]。熱力学積分法とは、ある 2 つの状態間で状態に関するパラメータを変化させていき、系の自由エネルギーを計算する手法である [86]。Jensen らはこの方法を応用し、水相、メタン相、メタンハイドレート相における化学ポテンシャルが一致する条件 (平衡条件) を探索した。しかしその結果は実験値からは大きくはずれたものとなってしまった。これにより熱力学積分法による相平衡条件の取得は困難であると思われたが、最近 Waage らが手法を修正し [87]、実験値と良く一致する結果を導くことに成功した。MD シミュレーションを用いた相図取得法の研究も多く行われている。MD シミュレーションを用いる場合は、水/メタン/メタンハイドレート系においてメタンハイドレートが崩壊/成長しない温度・圧力条件を見つけてくればよい。相平衡条件を見つけるという目的だけに限っていえば、そこに分子のダイナミクスは必要ないため、MD シミュレーションを用いる方法は非効率であるように思える。しかし、系が相平衡条件に到達するまでの分子の振る舞いが重要である場合もある。例えば、相平衡条件を変化させる物質の影響について解析をする場合は、その物質のダイナミクスが必要となる。よって、MD シミュレーションを用いて相平衡条件を正しく見積もれるかどうかは、今後の平衡状態に関する研究の発展のためにも重要である。Conde と Vega は温度・圧力一定 (NPT) MD シミュレーションを用いてメタンハイドレートの三相平衡条件を求めた [83]。水/メタン/メタンハイドレート系において温度及び圧力を変化させながら多くのシミュレーションを行い、メタ

ンハイドレートが崩壊も成長もしない温度・圧力の組を探索した。その結果は実験値と良い一致を示した。その後、Michalis らは計算時間を十分に長くして同様のシミュレーションを行い、相平衡条件を再計算した [88]。Michalis らは、メタンハイドレートが相平衡状態においても部分的な崩壊や成長を起こすことを確認し、短いシミュレーションではこれらが起きた場合に相平衡状態かどうか判別できないことを指摘した。Conde と Vega のシミュレーションは数百ナノ秒程度しか行われていなかったが、Michalis らは数マイクロ秒のシミュレーションを多数行うことで相平衡状態の誤判定を回避した。その結果、*NPT* MD シミュレーションによって予測される平衡圧力は、実験値よりも僅かに高くなることがわかった。

以上のように、分子シミュレーションを用いた相平衡条件予測方法は盛んに研究されているが、MD シミュレーションによる予測方法については様々な問題がある。まず、Michalis らの研究により計算時間が予測精度に影響を及ぼすことがわかったが、計算系の大きさについてもその影響を検証する必要がある。これまでの研究では計算コストを抑えるため、比較的小さな系を用いてシミュレーションが行われてきた。しかし、計算系の大きさは、系内のハイドレート相の安定性に影響を及ぼす可能性がある。そこで本研究では、Michalis らと同様に長い計算時間を確保するとともに、計算系を大きくしてシミュレーションを行い、その影響を調べた。また、先行研究では温度・圧力一定 (*NPT*) シミュレーションが用いられたが、この場合は平衡温度・圧力を見つけるために設定温度・圧力を変えながら沢山のシミュレーションを行う必要がある。一方、温度・体積一定 (*NVT*) シミュレーションを用いれば、ハイドレートの崩壊/成長に伴って系内の圧力が変化するため、*NPT* シミュレーションを用いるよりも少ないシミュレーション数で平衡条件を見つけられることが期待される。これは、上述のギブスの相律より系の自由度が 1 であるからであり、この観点では *NPT* シミュレーションよりも *NVT* シミュレーションを用いる方が適切であるとも考えられる。さらに、*NVT* シミュレーションでは圧力制御を行わないことも重要な点である。気体、液体、及び固体が共存する系では、各相の圧縮率の違いから圧力制御が難しい。また、三相共存系は各相間に界面が存在するため、界面張力の効果も考慮して圧力制御を行わなければならない。本研究では、*NVT* シミュレーションを用いて相平衡条件を求め、手法の違いが結果にどのような影響を及ぼすかを先行研究と比較しながら検証した。

1.3 本研究の目的

上述の研究背景を基に、本研究の目的をまとめる。本研究では、メタンハイドレートの核生成、結晶成長、及び三相平衡状態について分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて解析を行った。各解析における具体的な目的を以下に示す。

- 核生成の解析
メタンハイドレートの核生成 MD シミュレーションに Mean First-Passage Time 法及び Survival Probability 法を適用し、核生成速度及び臨界核サイズを求める。
- 結晶成長の解析

水/メタン界面付近でのメタンハイドレートの結晶成長 MD シミュレーションを行い，結晶成長メカニズムの解析を行う．

- 三相平衡状態の解析

水/メタン/メタンハイドレート共存系において温度・体積一定 (*NVT*) MD シミュレーションを行い，三相平衡条件を求める．また本手法が結果に及ぼす影響についても調べ，先行研究と比較する．

これらの研究は全て MD シミュレーションを用いた基礎的な研究であるが，全体を通して本研究が目指すことは次の 2 つに大別される．1 つ目は，ハイドレートの生成過程に関する分子論的な知見の獲得である．ハイドレートの生成過程に関して，実験では観測困難なスケールでの現象メカニズムを解明すれば，実際のハイドレート生成制御法の発展が望める．2 つ目はシミュレーションによる相図獲得スピードの加速と実験コスト削減である．ハイドレートの種類は多岐にわたるため，多くのハイドレートに対して相図をシミュレーションで予測し，それを基に実験を行えば，研究に要する時間・金銭コストを削減できる．本研究によってこれらが即座に実現するわけではないが，その足掛かりになる知見，手法の獲得が本研究全体で目指すところである．

本論文の構成は次の通りである．まず第 1 章にて研究背景と目的について述べ，第 2 章にて分子動力学法の基本的な説明を行う．次章より各解析の結果にうつり，第 3 章にて核生成の解析結果，第 4 章にて結晶成長の解析結果，第 5 章にて三相平衡状態の解析結果，を述べる．最後に，第 6 章にて結論を述べる．

第 2 章

分子動力学法

本章では、本研究で用いた分子動力学 (MD) 法の原理及び手法について述べる。

2.1 概要

分子動力学法とは、ある粒子の集合に対し各粒子の運動方程式を差分化して解き、時間発展させることで粒子の軌跡を追う方法である。粒子 i についての運動方程式は次式で表される。

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad (2.1)$$

上式を差分化して解くことにより粒子の位置や座標を求め、それを繰り返すことにより系で起こる現象のダイナミクスを知ることができる。

2.2 初期条件

本節では、分子動力学シミュレーションを始めるための初期構造および境界条件の設定について述べる。

2.2.1 初期構造

分子動力学シミュレーションにおいて結晶構造をもつ固体を扱う場合は、その構成分子の初期配置を適切に設定する必要がある。気体や液体のような流体のバルクを扱うときは初期構造が最終的な結果に直接影響を及ぼすことはない。しかし本研究で扱うクラスレート水和物は、水分子が特異的な構造を形成しているので、その構造を再現するような初期構造を選ばなければならない。クラスレート水和物を構成する水分子の酸素原子については、X 線結晶回折による 3 次元座標データが報告されている [89]。また、水素原子に関してはポテンシャルエネルギーが最小で、双極子モーメントがほぼ 0 となる配置が報告されている [90]。本研究ではこれらに基づいてメタンハイドレートの初期構造を決定した。またメタンハイドレート内のケージ占有率は 1 とし、全てのケージにメタン分子が存在する状態のみを用いた。

2.2.2 境界条件

液体や固体は現実の物質系では Avogadro 数 (10^{23}) 個程度の粒子によって構成されている。一方，分子動力学シミュレーションを行うときに扱える粒子数は，計算資源のスペックや計算手法等にも依るが高々 10^7 程度であり，このままでは現実系との整合性がとれない。そこで，この問題を解決する手法として周期境界条件と呼ばれる境界条件が広く使われている。周期境界条件を適用することによって仮想的にバルク状態の系を再現することが可能となる。

周期境界条件の模式図を図 2.1 に示す。中央の実線で囲まれたセルをシミュレーションセルといい，実際の計算の対象はこのセル中の粒子のみとなる。系に三次元周期境界条件を適用した場合は，図 2.1 に二次元的に示しているように，シミュレーションセル中の分子の配置と全く同じ構造をもったセルが x, y, z 方向に無限に繰り返し連なっていると考える。シミュレーションセル周辺のセルをレプリカセルという。ここで，ある粒子が運動して位置を変え，シミュレーションセルの外に出て右隣のレプリカセルに移ったとする。このとき，左隣のレプリカセルからシミュレーションセルに同一の粒子が補充され，密度が一定に保たれるようにする。系にこのような条件を課すことにより，界面がバルクの物性に与える表面効果を原理的に取り除くことができる。

また，周期境界条件下ではシミュレーションセル中における 2 体間相互作用を計算する際に最近接粒子のみを選択することが多い。例えば図 2.1 において粒子 i と粒子 j との間の相互作用を計算する場合，粒子 i から見て最も近い距離にある粒子 j' とだけ相互作用しているとみなす。これを minimum image convention という。シミュレーションセルの一辺の長さを L とすると，長さ $L/2$ 以上遠くにある粒子情報は切り捨てることになるので，この方法を用いて計算される相互作用のカットオフ半径 r_c は最大で $L/2$ までしかとれないことに注意する。つまり，minimum image convention を用いる場合は，その相互作用が粒子間距離に対して速くゼロに収束する短距離相互作用である必要があり，本研究では後述の Lennard-Jones 相互作用と Ewald 法実空間項相互作用に対しこの方法を用いた。

2.3 原子・分子間相互作用

分子動力学法では分子に対して相互作用点という概念を導入し，その位置にさまざまな相互作用を受けているとする。分子間相互作用を大まかに分類すると，静電相互作用，分極，分散力，水素結合，斥力などに分類されるが [91]，分子動力学法ではそれらの全相互作用ポテンシャルとして Lennard-Jones ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルの和を用いて表現することが多い。

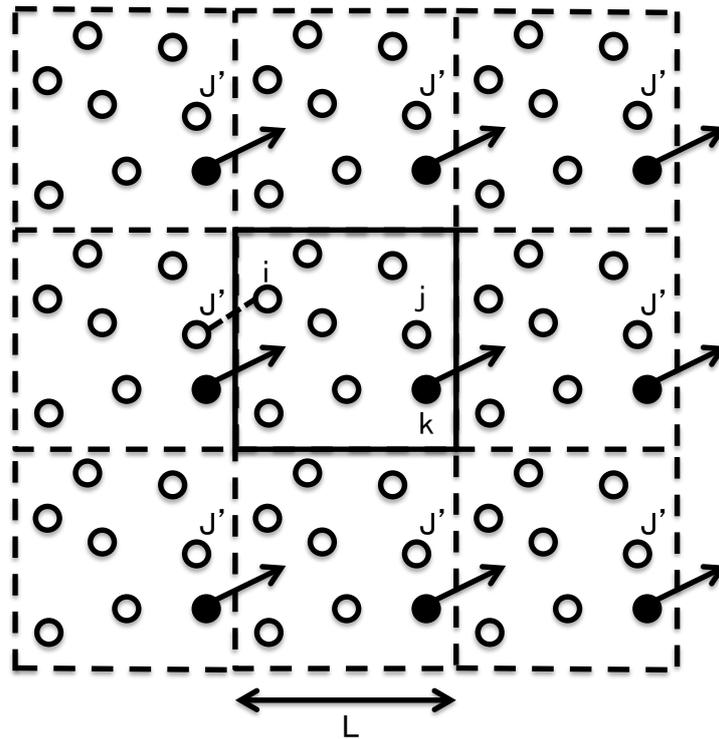


図 2.1 周期境界条件の模式図

2.3.1 Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルは分散力，斥力を表す 2 体間ポテンシャルである．粒子 i と j の間の LJ ポテンシャル $u_{LJ}(r_{ij})$ は次式のように表される．

$$u_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

ここで σ および ϵ は粒子の種類に依存するパラメータであり，LJ パラメータと呼ばれる． $r_{ij} < \sigma$ ではポテンシャルの勾配が急峻となり強い斥力がはたらく．よって σ は粒子の直径とみなすことができる．また， $r_{ij} = 2^{1/6}\sigma$ では LJ ポテンシャルの極小値 $-\epsilon$ を与えるが，この ϵ は引力の大きさを表しているといえる．

LJ ポテンシャルの距離 r_{ij} に対する -6 乗の項は London の分散力に対応し，この力は van der Waals 力の一部であり，無極性分子に対してもはたらく．つまり，ある瞬間の系における分子の配置において，分子を構成している多数の電子の配置は対称ではなく分極を生じて，瞬間的に内部に双極子モーメントが発生する．それによって生じる電場が近くの中性原子を分極し，その内部に双極子モーメントを誘起する．この 2 つの誘起双極子モーメント相互作用が瞬間的な引力を生じ，時間平均をとってもこの引力効果は残る．これが London の分散力であり，このよ

うな量子力学的効果を分子動力学法では LJ ポテンシャルの距離 r_{ij} に対する -6 乗の項としてモデル化している。また、LJ ポテンシャルの距離 r_{ij} に対する -12 乗の項は斥力に対応する。分子同士が接近して互いの電子の重なり合いが起こるようになると、2 分子間のエネルギーは急激に上昇し不安定となる。よって、原理的には斥力は距離の -12 乗に比例する力ではなく、実際のポテンシャル曲面はより急峻である。LJ ポテンシャルの斥力を距離の -12 乗ととっているのは計算の簡便さに由来し、指数型の方がそれをよく再現すると言われている。

2.3.2 Lorentz-Berthelot 則

LJ ポテンシャルの表式 (2.2) に従う粒子 i と j の相互作用を考える。粒子 i と j が同種粒子で、LJ パラメータ $\sigma_i = \sigma_j = \sigma$ 、 $\epsilon_i = \epsilon_j = \epsilon$ が成り立つならば、式 (2.2) に $\sigma_{ij} = \sigma$ 、 $\epsilon_{ij} = \epsilon$ をあてはめればよい。一方、異種粒子同士の LJ 相互作用を考える場合、式 (2.2) における σ_{ij} と ϵ_{ij} については、以下に示す Lorentz-Berthelot 則がよく用いられる。

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.3)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.4)$$

しかし、Berthelot 則すなわち ϵ_{ij} を評価するときに用いる幾何平均は過大に評価されてしまうことが指摘されており [92, 93]、扱う分子の種類によっては本結合則を修正した形が採用される場合もある [94]。

2.3.3 Coulomb ポテンシャル

Coulomb ポテンシャルは静電相互作用を表す 2 体間ポテンシャルである。水素結合はこのポテンシャルに由来する。粒子 i と j の間の Coulomb ポテンシャル $u_{\text{Coulomb}}(r_{ij})$ は次のように表される。

$$u_{\text{Coulomb}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率 ($= 8.854187817 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$)、 q は各粒子のもつ電荷である。分子動力学法では、Coulomb ポテンシャルを効率よく見積もる方法として、Ewald 法、Particle Mesh Ewald 法がよく用いられる。これらの方法については後で詳しく述べる。

2.4 運動方程式の数値解法

分子動力学法では、Newton の運動方程式を微分方程式と見立て、差分方程式で近似して数値積分し、時々刻々の粒子の位置と速度を追う。数値積分にあたっては精度よく効率的に積分を実行する必要がある。数値積分法は様々あるが、ここでは、分子動力学法においてよく用いられる Verlet 法、Velocity-Verlet 法、Leap-Frog 法について述べる。

2.4.1 Verlet 法

差分方程式を解く手法として、分子動力学法では Verlet 法が広く用いられる。以下にその導出を示す。ある時刻 t から Δt 後の時刻 $t + \Delta t$ と前の時刻 $t - \Delta t$ の粒子 i の座標 $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ 、 $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ に対して t まわりでの Taylor 展開を行うと次のように書ける。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{\mathbf{r}}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{\mathbf{r}}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (2.7)$$

両式を足し合わせると次のようになる。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \Delta t^2 \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (2.8)$$

式 (2.1) を代入し、整理すると

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (2.9)$$

この式により、 Δt だけ経過した後の粒子 i の座標 $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ は時刻 t での粒子の座標および Δt だけ前の座標から近似的に求めることができる。速度については式 (2.6) から式 (2.7) を差し引き、次のように書ける。

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (2.10)$$

式 (2.9) 及び式 (2.10) が Verlet 法の基本式にあたる [95]。これら 2 式から位置と速度を計算できるが、位置の発展に関して誤差が $O(\Delta t^4)$ であるのに対し、速度の発展は $O(\Delta t^2)$ の誤差が生じてしまうことに注意が必要である。

2.4.2 Velocity-Verlet 法

Verlet 法では速度の時間発展の際に誤差が大きくなってしまいう問題点があり、また式 (2.9) 及び式 (2.10) をそのまま用いると数値計算上の桁落ちも起きてしまう。これらの問題を解決する方法として Velocity-Verlet 法がある。Velocity-Verlet 法は、Swope ら [96] によって提案され、Tuckerman ら [97] によって一般的な導出がなされた。式 (2.9) に $(1/2)\mathbf{r}_i(t - 2\Delta t)$ を足して引いて整理すると、速度について次式が求まる。

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t - \Delta t)] + O(\Delta t^3) \quad (2.11)$$

Verlet 法では速度の誤差が $O(\Delta t^2)$ であったが、Velocity-Verlet 法では誤差が $O(\Delta t^3)$ となり、計算精度が向上している。位置に関して、Velocity-Verlet 法では次のように計算する。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (2.12)$$

この式は一見2次までの Taylor 展開のようであるが, v_i を求める際に $[F_i(t) + F_i(t - \Delta t)]/2$ を用いているため $O(\Delta t^4)$ の誤差で求めることができる. Verlet 法と Velocity-Verlet 法は数学的には同等の式であるが, 数値計算上は大きな数と小さな数を分離して計算することが可能になるため, 桁落ちを防ぐことができる.

2.4.3 Leap-Frog 法

Leap-Frog 法は Velocity-Verlet 法と同様によく用いられている方法である [98, 99]. この方法では式 (2.10) の代わりに,

$$v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t)}{\Delta t} \quad (2.13)$$

とする. このとき, 式 (2.9) よりただちに,

$$v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{m_i} F_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (2.14)$$

が得られる. これは, 時刻 $t - \Delta t/2$ における速度と, 時刻 t における配置に基づいて計算した力から, 時刻 $t + \Delta t/2$ における速度を求める式である. そして, この速度を用いて, 式 (2.13) と同等の式

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + O(\Delta t^4) \quad (2.15)$$

に従って新たに時刻 $t + \Delta t$ における粒子の位置を計算する. この方法では, 式 (2.14), (2.15) から明らかなように, 位置と速度の時間は $\Delta t/2$ ずれており, 交互に進んでいく. この進み方から本手法は Leap-Frog 法と名付けられている. Leap-Frog 法は位置と速度が同じ時刻で表される, Velocity-Verlet 法とは対照的であるが, 速度の定義が異なっているだけで, 本質的には同じ方法である.

2.4.4 数値積分法の選定

本研究では, 分子動力学シミュレーションにおいて, 数値積分法として Leap-Frog 法を用いた. 前節で述べたように, これは2次精度の方法である. またこの方法では, シミュレーション中に全エネルギーが保存されることがわかっている [100]. これは, 以上の方法がシンプレティック解法の一つであり, シンプレティック解法は全て本来の物理系からの正準変換により得られていることに起因する. この正準変換された物理系では, 全エネルギー H に $(\Delta t)^{p+2}$ のオーダーの小さな定数が乗った量 $H' = H + O[(\Delta t)^{p+2}]$ が必ず保存することが保証されている. ここで p は各方法における次数である. 分子動力学シミュレーションのように, 長時間粒子の運動を解析する場合には, このシンプレティック解法を用いることが妥当である. また分子動力学シミュレーションにおいて分子の運動は, 時間を逆向きに進めると, それまでの軌跡に沿って正確に逆行しなければならない. これを時間可逆性という. Verlet 法をもとにした

Velocity-Verlet 法と Leap-Frog 法では，時間可逆性が保証されている．その他にも，より精度が良い数値積分法として，上記方法以外に Runge-Kutta 法などがあるが，これはシンプレティック解法ではないため，全エネルギーが保存されない．以上のことより，分子動力学シミュレーションでは Velocity-Verlet 法と Leap-Frog 法が多く使われており，本研究でもそれにならって Leap-Frog 法を用いた．

2.5 Coulomb 力の扱い

Coulomb ポテンシャルは，粒子間距離の -1 乗に比例する関数として記述される．このポテンシャルは，LJ ポテンシャルに比べてゼロへの収束が遅く，より長いポテンシャルカットオフ距離をとる必要がある．Coulomb ポテンシャルを効率よく見積もる方法として代表的なのが Ewald 法である．本節では Ewald 法について述べる．

2.5.1 Ewald 法

Ewald 法は，Coulomb ポテンシャルのように長距離に作用するポテンシャルを限られたシミュレーションセル内において，効率よく計算する手法のうちの 1 つである [101, 102]．Coulomb 対ポテンシャルは式 (2.5) で表されるが，通常はこのポテンシャルの記述に従って 1 つ 1 つの粒子に対して計算すればよい．しかしそのためにはレプリカセルをいくつもとらなくてはならない．そこで Ewald 法ではシミュレーションセルとレプリカセルで直に計算する領域 (以下，実空間) と，ポテンシャル関数の周期性を用いて計算する領域 (以下，波数空間) に分けて計算する．2 つの空間に分けて計算する際，実空間におけるポテンシャルは補誤差関数により強制的に収束させ，それより遠方の空間の計算は波数空間の計算に頼る．具体的には，Coulomb ポテンシャルを次のような式で記述する．ただし，これらの数式はシミュレーションセルとして立方体セルを仮定している．

$$U_{\text{Coulomb}} = U_{\text{real}} + U_{\text{wave}} + U_{\text{self}} \quad (2.16)$$

$$U_{\text{real}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_i \sum_{j(j \neq i, \mathbf{n}=\mathbf{0})} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + L\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + L\mathbf{n}|} \quad (2.17)$$

$$U_{\text{wave}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\pi}{L^3} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right) \left[\left\{ \sum_i q_i \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) \right\}^2 + \left\{ \sum_i q_i \sin(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) \right\}^2 \right] \quad (2.18)$$

$$U_{\text{self}} = - \sum_i \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \quad (2.19)$$

ここで, L はセル長, α は Ewald 法のパラメータ, $\mathbf{G} = 2\pi\mathbf{k}/L$ は逆格子ベクトル, n, k は整数のベクトルを表す. erf は誤差関数, erfc は補誤差関数であり, 次のように定義される.

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (2.20)$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt \quad (2.21)$$

式 (2.19) は, 波数空間内の Coulomb ポテンシャルについて, 自身の寄与を差し引くための項である.

2.5.2 Particle Mesh Ewald 法

Particle Mesh Ewald 法 (PME 法) とは, Darden ら [103] によって提唱され, Essmann ら [104] によって修正された, Ewald 法における波数空間の計算を粒子数 N に対し N^2 ではなく, $N \log N$ に比例する計算量で済ますことのできる方法である. この手法では高速 Fourier 変換 (Fast Fourier Transform, FFT) を用いており, それによって $N \log N$ に比例する計算量を実現している. 具体的な計算手順は次のようになる.

1. FFT を実行するためには, 情報が等間隔に並んでいる必要がある. しかし, 粒子 (電荷) は計算空間に自由に分布している. よって, 計算空間に $K_1 \times K_2 \times K_3$ 個の均等に分割されたメッシュを設定し, そのメッシュ上に粒子の持つ電荷を割り振る.
2. 1. で得られた電荷密度に対し FFT を実行し, 電荷密度の波数成分を求める.
3. 電荷密度の波数成分に対し Green 関数の波数成分を乗じ, ポテンシャルの波数成分を求める.
4. 2. と逆方向の FFT をポテンシャルの波数成分に対して実行し, 各メッシュ上のポテンシャルを求める.
5. 各粒子上のポテンシャルを, 各メッシュ上のポテンシャルから内挿することで求める. 同様にしてポテンシャルの空間 1 次微分を求める.

3. で用いた Green 関数は Ewald 法の式 (2.18) の導出過程において収束の遅い関数 $\hat{\psi}_0(\mathbf{r})$ を Fourier 変換した式であり, 次式で表される.

$$\hat{\psi}_0(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right) \quad (2.22)$$

また PME 法では系の重心の並進運動量が保存されないので, 実際の計算では数ステップおきにこれをゼロにする必要がある.

2.6 拘束動力学

複数原子からなる剛体分子 (剛体回転子モデル) を表現するとき, 原子同士の距離に拘束をかける方法がある. 本研究ではその方法の内, SHAKE 法を用いた.

SHAKE 法とは原子同士の位置に関する拘束の方法である [105] . 原子 i および j が距離 d_{ij} となる拘束条件をかけることを考える . この拘束に番号 k をつけるとして , 拘束条件

$$g_k = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 - d_{ij,k}^2 = 0 \quad (2.23)$$

が , 全部で K 個あるとする . このとき , 解くべき運動方程式は次のようになる .

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i + \sum_{k=1}^K \lambda_k \frac{\partial g_k}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.24)$$

ここで , λ_k は Lagrange の未定乗数であり , 右辺第 2 項は拘束力を表す . 上式を Verlet 法を用いて解く . 式 (2.9) より

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \left\{ \mathbf{F}_i(t) + \sum_{k=1}^K \lambda_k \frac{\partial g_k}{\partial \mathbf{r}_i} \right\} \\ &= 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \left\{ \mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i^{(k)}(t) \right\} \\ &= \mathbf{r}'_i(t + \Delta t) + \Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t) \end{aligned} \quad (2.25)$$

となる . ここで $\mathbf{F}_i^{(k)}(t)$ は時刻 $t = t$ における原子 i に対する k 番目の拘束条件による拘束力である . \mathbf{r}'_i は分子間相互作用による力だけがはたらいている場合の位置であり , $\Delta \mathbf{r}_i$ は拘束力による原子 i の変位である . よって , $t = t + \Delta t$ において満たすべき拘束条件は

$$g_k = [\{\mathbf{r}'_i(t + \Delta t) + \Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t)\} - \{\mathbf{r}'_j(t + \Delta t) + \Delta \mathbf{r}_j(t + \Delta t)\}]^2 - d_{ij,k}^2 = 0 \quad (2.26)$$

となる . ここで k 番目の拘束 g_k に原子 i と j が関与しているとして , 仮にこの系にはこの拘束のみがはたらいているとする . このとき ,

$$\Delta \mathbf{r}_i(t + \Delta t)^{(k)} = \gamma_k \frac{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)}{m_i} \quad (2.27)$$

となる . ここで $\gamma_k = 2\Delta t^2 \lambda_k$ とした . 同様にして , 原子 j に対しては

$$\Delta \mathbf{r}_j(t + \Delta t)^{(k)} = \gamma_k \frac{\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t)}{m_j} = -\gamma_k \frac{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)}{m_j} \quad (2.28)$$

となる . 以上より ,

$$\left[\{\mathbf{r}'_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}'_j(t + \Delta t)\} + \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)\} \gamma_k \right]^2 - d_{ij,k}^2 = 0 \quad (2.29)$$

となり , これは γ_k に対する 2 次方程式であるので , γ_k を代数計算から求めることができる . これで 1 つの拘束が単独で存在する場合の原子 i, j の位置の更新が可能になった . この過程を K 個の拘束に関して順次繰り返し , K 個の拘束条件をすべて満足する γ_k を求めるのが SHAKE 法である .

また , 水分子の拘束のために考案された方法として , SETTLE 法がある [106] . SETTLE 法では , オイラー角を利用することで , 式 (2.24) 中の拘束力を計算することなく , 拘束された原子の位置を直接更新することができる . 本研究では , 一部の計算において SETTLE 法を用いた .

2.7 温度・圧力制御法

粒子数 N の系を考える．粒子の位置を q ，運動量を p としたとき，統計力学では (q^N, p^N) を確率統計論的に解析し，系の性質を記述する．系の熱力学的状態を指定し，熱力学的に同じ状態にある (q^N, p^N) を集めたものを統計集団 (アンサンブル) という． N が一定である場合は，系の熱力学的状態は2つのパラメータで指定することができ， NVE アンサンブル， NVT アンサンブルなどが規定できる．統計力学において最も基本的な NVE アンサンブルは，系の体積，エネルギーが一定であり，粒子の運動はニュートンの第二法則 (式 (2.1)) に従う．一方，実験室での実験は，温度や圧力が一定のもと行われるのが普通なので，MD シミュレーションでも温度や圧力が一定のアンサンブルを実現したい．その場合，系内の粒子の運動はニュートンの第二法則だけでは記述できない．そこで，ニュートンの第二法則をより一般化したラグランジュ形式やハミルトン形式を用いて力学を再構築し，体積・温度一定の NVT アンサンブルや，温度・圧力一定の NPT アンサンブルを実現する方法が生み出された．本研究では，温度を一定にする方法として Nosé-Hoover 法を，圧力を一定にする方法として Parrinello-Rahman 法を用いた．本節ではこの2つの方法について説明する．

2.7.1 Nosé-Hoover 法

Nosé は運動量および時間をスケールリングすることによって NVT アンサンブルを実現する Nosé 熱浴を提案した [107,108]．Hoover はこれを改良し，Nosé-Hoover 熱浴を提案した [109]．

Nosé の熱浴では，現実系の運動量 p_i と時間ステップ幅 Δt を，一般化座標 s を用いて

$$p_i = p'_i/s \quad (2.30)$$

$$\Delta t = \Delta t'/s \quad (2.31)$$

のようにスケールリングし，現実系が熱浴と接した仮想系を考える．これは，仮想系では時間の流れが現実系より s 倍速いことを意味する． p'_i を仮想運動量， t' を仮想時間という．すると，仮想系のハミルトニアン H は，

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_b T_0 \log s \quad (2.32)$$

と表せる． p_s は Nosé の熱浴の自由度 s に対する正準共役な運動量である． Q は熱浴の効果を動力的に解くために必要な仮想質量に相当する． k_b は Boltzmann 定数， T_0 は設定温度である． g は仮想系の自由度を表すパラメータであり， N 個の原子からなる系では，仮想時間 t' について時間発展する場合 $g = 3N + 1$ のように仮想変数分の自由度を加える． H から正準方程

式を導き，式 (2.30), (2.31) より現実時間 t についての運動方程式を求めると，

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.33)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \frac{\dot{s}}{s} \mathbf{p}_i \quad (2.34)$$

$$\dot{s} = s \frac{p_s}{Q} \quad (2.35)$$

$$\dot{p}_s = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_b T_0 \quad (2.36)$$

となる．

Hoover は Nosé の熱浴の運動方程式に対して次のような変数を導入した．

$$\zeta \equiv \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} = \frac{ds}{dt'} = \frac{p_s}{Q} \quad (2.37)$$

この変数 ζ を用いると Nosé の熱浴の運動方程式は次の 3 式で表せる．

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.38)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i \quad (2.39)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_b T_0 \right) \quad (2.40)$$

これらの式をハミルトンの正準方程式から導出できるハミルトニアンは存在しない．すなわち，式 (2.37) を用いることによってハミルトン形式ではなくなっている．しかし，

$$H' = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}) + \frac{p_\zeta^2}{2Q} + gk_b T_0 \log \zeta \quad (2.41)$$

は軌跡に沿って保存され，系は NVT アンサンブルを実現する．ここで重要なのは，Hoover 形式では全ての粒子の時間発展に共通なパラメータ s は無くなり，独立な熱浴変数 ζ と p_ζ が出現していることである．つまり，系の一部分に独立に熱浴が接するようにも方程式を記述でき，熱浴が別の大きな熱浴の中にあるといった状況も作り出すことが可能になる．これにより MD シミュレーションにおける温度制御に幅は広がり，本手法は様々な問題に利用されている．

2.7.2 Parrinello-Rahman 法

Parrinello-Rahman 法 [110, 111] はシミュレーションセルの各辺の長さが自由に変わると同時に，セルの傾きも変化し，圧力の平均値 P_0 が一定となるようなシミュレーションを可能にする．シミュレーションセルを表すのに，平行 6 面体セルの各辺を表すベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} を用い

て行列 L を次のように定義する .

$$\begin{aligned} L &= (\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c}) \\ &= \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.42)$$

このとき , 粒子の位置 \mathbf{r}_i は , 0 から 1 までの値をとる成分からなるベクトル \mathbf{q}_i を用いて ,

$$\mathbf{r}_i = L\mathbf{q}_i \quad (2.43)$$

と表される . ここで , 計量行列 G を導入する .

$$G = L^t L = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} (\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c}) = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

このとき , 粒子 j から粒子 i に向かうベクトル \mathbf{r}_{ij} の長さは

$$r_{ij}^2 = |\mathbf{r}_{ij}|^2 = (\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)^t G (\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \quad (2.45)$$

と表せる . ここで逆格子を考えて ,

$$\frac{2\pi}{V} \boldsymbol{\sigma} = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{b} \times \mathbf{c} \quad \mathbf{c} \times \mathbf{a} \quad \mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (2.46)$$

とすると ,

$$\boldsymbol{\sigma}^t L = \begin{pmatrix} \mathbf{b} \times \mathbf{c} \\ \mathbf{c} \times \mathbf{a} \\ \mathbf{a} \times \mathbf{b} \end{pmatrix} (\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c}) = V\mathbf{I} \quad (2.47)$$

となる . ここで \mathbf{I} は単位行列である . この系に対して NPT アンサンブルを実現させる場合 , 取るべきハミルトニアン H' は ,

$$H' = \frac{1}{2} \sum_i m_i s^2 \dot{\mathbf{q}}_i^t G \dot{\mathbf{q}}_i + V_N(\mathbf{q}^N, L) + \frac{1}{2} Q s^2 + g k_b T_0 \ln s + \frac{1}{2} W \text{Tr}(\dot{L}^t \dot{L}) + P_0 V \quad (2.48)$$

となる . H' から正準方程式を導き , 現実時間 t についての運動方程式を求めると ,

$$\ddot{\mathbf{q}}_i = -\frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i} \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \frac{\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j}{r_{ij}} - \frac{\dot{s}}{s} \dot{\mathbf{q}}_i - G^{-1} \dot{G} \dot{\mathbf{q}}_i \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} \ddot{s} &= \frac{s}{Q} \left\{ \sum_i m_i \dot{\mathbf{q}}_i^t G \dot{\mathbf{q}}_i - g k_b T_0 \right\} + \frac{\dot{s}^2}{s} \\ &= \frac{2s}{Q} \frac{3}{2} N k_b (T - T_0) + \frac{\dot{s}^2}{s} \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \ddot{L} &= \frac{s^2}{W} \left[\frac{1}{V} \left\{ \sum_i m_i L \dot{\mathbf{q}}_i (L \dot{\mathbf{q}}_i)^t - \sum_{i>j} \sum \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} L (\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \{ L (\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \}^t \right\} - P_0 \mathbf{I} \right] \boldsymbol{\sigma} + \frac{\dot{s}}{s} \dot{L} \\ &= \frac{s^2}{W} (\mathbf{P} - P_0 \mathbf{I}) \boldsymbol{\sigma} + \frac{\dot{s}}{s} \dot{L} \end{aligned} \quad (2.51)$$

となる . これを Parrinello-Rahman 法と呼ぶ .

2.8 温度・圧力の計算方法

前節にて，MD シミュレーションにおける NVT アンサンブルや NPT アンサンブルの発生方法について述べた．本節では，それらの MD シミュレーションから得られる熱力学量として温度と圧力の算出方法を記す．

まず，温度は等分配則から計算できる．並進運動に対しては，

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}Nk\langle T \rangle &= \left\langle \sum_i \frac{M_i}{2} \dot{\mathbf{R}}_i^2 \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_i \frac{m_i}{2} \dot{\mathbf{r}}_i^2 \right\rangle \end{aligned} \quad (2.52)$$

となる．ここで \mathbf{R}_i は分子の質量中心を， \mathbf{r}_i は原子の位置座標を表す．回転に対しても同様に，

$$\frac{3}{2}Nk\langle T \rangle = \left\langle \sum_i \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}_i^t \mathbf{I}_i \boldsymbol{\omega}_i \right\rangle \quad (2.53)$$

となる．ここで \mathbf{I}_i は分子 i の対角化した慣性テンソルである．シミュレーションが正しく行われていれば，並進と回転，また混合系に対しては分子種ごとの温度は，平均値としては系内で同一になるはずである．

一方，圧力はビリアル定理から計算できる．単原子系で等方性流体を考えると圧力は，

$$\begin{aligned} \langle P \rangle &= \frac{Nk\langle T \rangle}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle \\ &= \frac{Nk\langle T \rangle}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i>j} \sum \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.54)$$

となる．第一式がビリアル定理を表す．MD シミュレーションでは周期境界条件と minimum image convention を用いるため，第二式のように計算する必要がある．また，異方性の系に対して圧力は 3×3 の二階テンソルで表され，

$$\langle P \rangle = \frac{1}{V} \left\langle \sum_i \sum_{\alpha} m_{i\alpha} \dot{\mathbf{r}}_{i\alpha} \dot{\mathbf{r}}_{i\alpha} \right\rangle + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i>j} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mathbf{r}_{\alpha\beta} \mathbf{F}_{\alpha\beta} \right\rangle \quad (2.55)$$

となる．ここで， $\dot{\mathbf{r}}_{i\alpha} \dot{\mathbf{r}}_{i\alpha}$ 及び $\mathbf{r}_{\alpha\beta} \mathbf{F}_{\alpha\beta}$ は内積ではなくダイアド積である．

2.9 分子モデル

本研究では水分子モデルとして TIP4P/Ice [84] を用いた．このモデルは酸素原子，水素原子の他に，電荷は持っているが質量の無い粒子（仮想粒子）によって構成されている．TIP4P/Ice の模式図を図 2.2 に示す．また，メタン分子モデルとしては OPLS-UA [112] を用いた．このモデルではメタン分子を 1 つの粒子とみなす．TIP4P/Ice と OPLS-UA における各種パラメータを表 2.1 に示す．

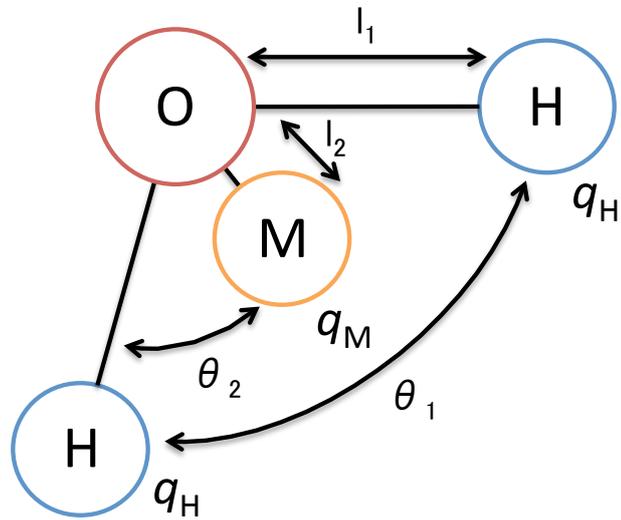


図 2.2 TIP4P/Ice の模式図．M で表された粒子は仮想粒子である．

表 2.1 分子モデルの各種パラメータ

	TIP4P/Ice	OPLS-UA
σ	0.317 nm	0.373 nm
ϵ	0.882 kJ/mol	1.225 kJ/mol
l_1	0.09572 nm	
l_2	0.01577 nm	
q_H	0.5897 (e)	
q_M	-1.1794 (e)	
θ_1	104.52°	
θ_2	52.26°	

第 3 章

メタンハイドレートの核生成過程

本章では、MD シミュレーションを用いたメタンハイドレートの核生成過程の解析について記す。Barnes らはメタンハイドレートの核生成の MD シミュレーションを 200 回行った [44]。本研究では、その結果を用いて Barnes らと共にメタンハイドレートの核生成速度と臨界核サイズの解析を行った。本章ではまず核生成過程の解析方法について説明し、それらを用いた解析結果について議論する。

3.1 核生成過程

核生成とは活性化過程であり、準安定状態のバルク相から新たな相の小さな核が生成する過程を指す [32]。活性化過程とは、図 3.1 に示すような自由エネルギー障壁を越える過程である。ここで図 3.1 中の γ は反応座標と呼ばれ、核生成においては核のサイズで表すことができる。この過程の初期段階では自由エネルギーの増加が起きることになるが、これは熱力学第二法則に反するため起こり得ないことのように思える。しかし、統計力学の力を借りればこの現象を説明できる。統計力学では、熱力学的に実現するはずのない状態もゆらぎとして一定確率で実現することが認められている。よって、自由エネルギー障壁を越える過程はゆらぎによって実現可能なのである。またゆらぎが確率を用いて定義されていることより、活性化過程は確率論的な過程であることがわかる。時刻 t において系の状態が $(\gamma, \gamma + d\gamma)$ に存在する確率密度 $P(\gamma, t)$ を考えると、その振る舞いは Fokker-Planck 方程式で表現することができる [32, 113]、本節では、非平衡統計力学の枠組みから Fokker-Planck 方程式を導出する。

非平衡状態における系の自由度 γ は、観測時間と系の大きさを小さくするにつれて増加し、系内の粒子の速度、スピン配向、高分子のサイズ、相空間内のオーダーパラメータなど様々な変数で定義される。メソスケールにおける系の状態が確率密度 $P(\gamma, t)$ に従うとすると、系のエントロピーは Gibbs エントロピーの式より、

$$S = S_{eq} - k_B \int P(\gamma, t) \ln \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} d\gamma \quad (3.1)$$

で表される [114, 115]。 S_{eq} は自由度 γ が平衡なときの系のエントロピーを表す。また、 k_B は

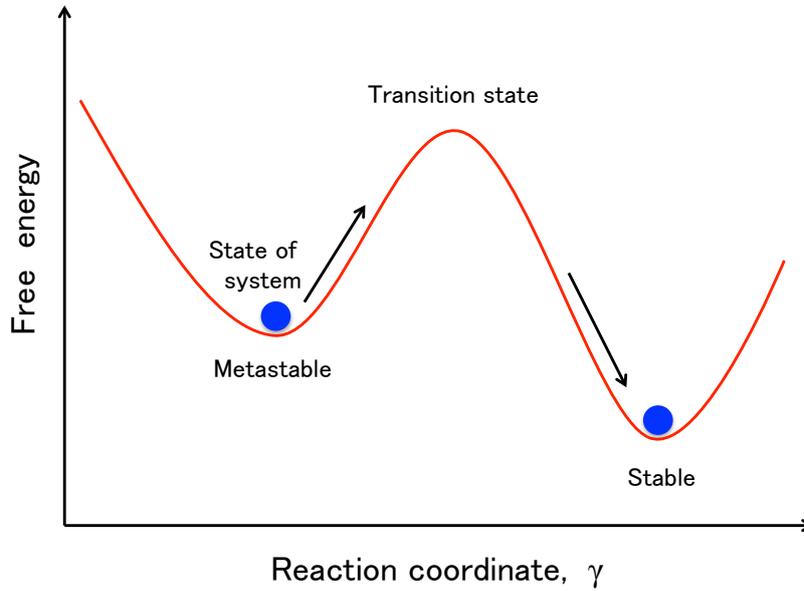


図 3.1 反応座標系における自由エネルギー障壁． γ は反応座標を表す．赤色の線が自由エネルギーを表し，青色の球は系の状態を表す．核生成のような活性化過程は，系の状態が自由エネルギー障壁を越えて遷移する現象であると考えることができる．

Boltzmann 定数を表す．平衡状態での確率密度 P_{eq} は，

$$P_{eq} \sim \exp\left(\frac{-\Delta W(\gamma)}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

で表され， $\Delta W(\gamma)$ は状態をつくるのに必要な最小可逆仕事を表す [116]．また， T は熱浴の温度を表す．自由度 γ のダイナミクスに伴うエントロピーの変化は，式 (3.1) より

$$\delta S = -k_B \int \delta P(\gamma, t) \ln \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} d\gamma \quad (3.3)$$

となる．また， γ 空間における確率密度の発展は以下の連続の式に従う．

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial \gamma} \quad (3.4)$$

ここで $J(\gamma, t)$ は，ある内部空間への密度の流れを示す．式 (3.3)，(3.4) よりエントロピーの時間発展は以下ようになる．

$$\frac{dS}{dt} = -\int \frac{\partial}{\partial \gamma} J_S d\gamma + \delta \quad (3.5)$$

ここで，

$$J_S = k_B J \ln \frac{P}{P_{eq}} \quad (3.6)$$

はエントロピーの流れを表し，

$$\delta = -k_B \int J(\gamma, t) \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\ln \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} \right) d\gamma \quad (3.7)$$

はエントロピー生成を表す．このエントロピー生成に対して Onsager の線形原理を適用すると，式 (3.7) は

$$J(\gamma, t) = -k_B L(\gamma, P(\gamma)) \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\ln \frac{P(\gamma, t)}{P_{eq}(\gamma)} \right) \quad (3.8)$$

となる． $L(\gamma, P(\gamma))$ は Onsager 係数と呼ばれ， γ と $P(\gamma)$ に依存する．式 (3.4)，(3.8) より，以下の式が得られる．

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(D P_{eq} \frac{\partial P}{\partial \gamma} \frac{P}{P_{eq}} \right) \quad (3.9)$$

ここで拡散係数 D は，

$$D(\gamma) \equiv \frac{k_B L(\gamma, P)}{P} \quad (3.10)$$

と定義される．また式 (3.9) は，式 (3.2) を用いて，

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(D \frac{\partial P}{\partial \gamma} + \frac{D}{k_B T} \frac{\partial \Delta W}{\partial \gamma} P \right) \quad (3.11)$$

と表される．式 (3.9)，(3.11) は γ 空間内における確率密度 $P(\gamma, t)$ の時間発展を表す Fokker-Planck 方程式である．また，最小仕事 ΔW が Gibbs の自由エネルギーで与えられる条件下では，式 (3.11) 内の ΔW は ΔG に置き換えられる．核生成過程では， γ は核の大きさを表し， $\partial P(\gamma, t)/\partial t = 0$ の定常状態であると考えられる．

3.2 核生成の解析方法

本節では核生成の解析方法について述べる．最初に，核生成における核の定義の仕方について述べ，次にそれを用いた解析方法について述べる．

3.2.1 核の定義

クラスレート水和物は複雑な構造をもつため，核をどのように定義するかは，核生成を解析する上で非常に重要である．MD を用いた核生成研究の発展に伴って，核を定義する様々なオーダーパラメータが開発されてきた．その代表的な例として，水分子が構成する相を識別するもの，クラスレート水和物を構成するケージを識別するもの，ゲスト分子の位置情報から核を識別するものなどが挙げられる [35, 39–41, 117, 118]．しかしクラスレート水和物の核生成では，最初にアモルファス構造が形成されることが MD で観測されており，上記オーダーパラメータではその判別が十分に行えない．そこで Barnes らは水分子とゲスト分子の位置から結晶構造を判別する MCG オーダーパラメータを開発し，これがアモルファス構造も判別可能であることを示した [42]．本研究では，メタンハイドレートの核の大きさを MCG オーダーパラメータによって定義した．以下に MCG オーダーパラメータの概要を記す．

MCG オーダーパラメータは，2つのゲスト分子の間に水分子が5個あるいはそれ以上存在する状態を最小単位 (MCG モノマー) として考え，それを満たすゲスト分子が連なることで核を

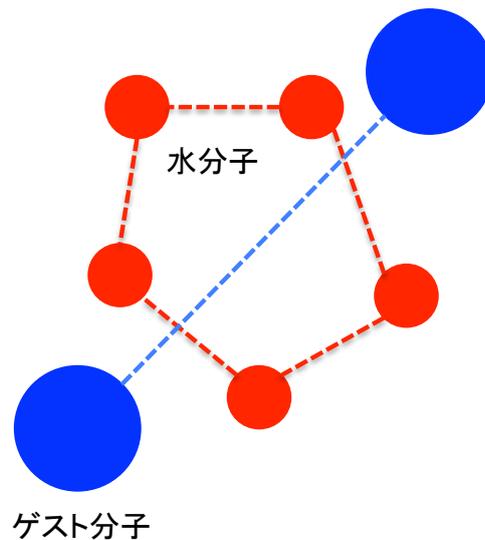


図 3.2 MCG-1 モノマーの模式図．青色の球はゲスト分子を，赤色の球は水分子を表す．この図ではモノマー中の水分子数が 5 となっているが，MCG-1 モノマーの定義では水分子が 5 以上であれば良く，また図のようなリング構造を形成する必要もない．

形成すると考える．MCG モノマーおよび核を判別する方法は以下の通りである．まず，各ゲスト分子が 0.9 nm 以内にいる場合，これらは隣接するゲスト分子であると考えられる．隣接するゲスト分子 i, j を考え， $i-j$ ベクトルから 45° 以内の空間内で i, j からの距離が 0.6 nm 以内に存在する水分子の数 N_w を数える． N_w が 5 以上である場合，“カウント” N_c を 1 増やす．特定のゲスト分子に関して，隣接する全てのゲスト分子に対し上の判定を行い， N_c が閾値を超えたときに，それらを MCG モノマーと考える．本研究では $N_c = 1$ を閾値とし，そのときの MCG オーダーパラメータは MCG-1 オーダーパラメータと呼ぶ．図 3.2 に MCG-1 モノマーの模式図を示す．隣接する MCG モノマーを繋いでいくと核が定義され，MCG オーダーパラメータは核を構成するゲスト分子の数で表される．図 3.3 に MCG-1 オーダーパラメータによって定義される核の模式図を示す．

3.2.2 MD シミュレーションを用いた解析方法

核生成を解析するにあたり，核生成速度及び臨界核サイズを求めることは非常に重要である．ここで核生成速度とは，単位体積，単位時間あたりに生成される核の個数を表す物理量であり，臨界核サイズとは図 3.1 における自由エネルギーを極大にする核の大きさを表す物理量である [31, 32]．本研究では，MD シミュレーションを用いてこれらを解析する手法として，Mean First-Passage Time(MFPT) 法と Survival Probability(SP) 法を適用した．以下に各手法の概要を記す．

MFPT 法は，MD シミュレーションを用いた核生成の解析に有用な方法であり，自由エネル

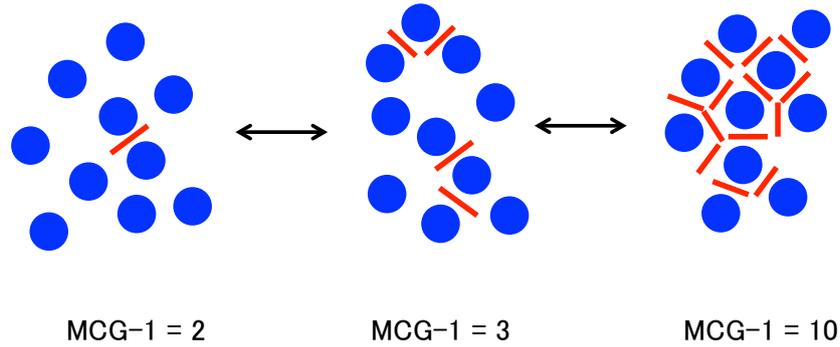


図 3.3 MCG-1 オーダーパラメータによって定義される核の模式図．青色の球はゲスト分子を，赤色の線は 5 個以上の水分子で構成される集団を表す．

ギー障壁が非常に高く，核生成の観測が困難な系においては特に効果的である [58, 59]．MFPT 法を用いる場合は大きな系でのシミュレーションを行う必要がなく，小さな系でのシミュレーションを多数行い，各シミュレーションで観察された現象を統計的に解析する．メタンハイドレートの核生成のシミュレーションは非常に長い計算時間を要する．また MD シミュレーションにおける計算時間は，系を構成する分子数に大きく依存するため，小さな系で多数のシミュレーションを行う方が低コストになる．したがって，MFPT 法はメタンハイドレートの核生成を解析する上で有用である．

MFPT 法は，式 (3.9) の Fokker-Planck 方程式から導出できる．活性化過程のダイナミクスは反応座標 x を用いて

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0 \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{D_0}{k_B T} \frac{\partial U(x)}{\partial x} P(x, t) \right) \quad (3.12)$$

と表される． $P(x, t)$ は確率密度関数， D_0 は一般化された拡散係数， $U(x)$ は自由エネルギー障壁を表す．また k_B は Boltzmann 定数， T は温度を表す．ここで反応座標 x は核生成における核のサイズとみなすことができる．MFPT $\tau(x_0; a, b)$ は，図 3.4 のような自由エネルギー障壁が存在する一次元の活性化過程において，系の状態が始点 x_0 から規定された領域 $[a, b]$ を初めて離脱するまでの平均時間と定義される． $\partial P(x, t)/\partial t = 0$ の定常状態を考え， a は反射境界 ($\partial\tau/\partial x = 0$ at $x = a$)， b は吸収境界 ($\tau = 0$ at $x = b$) であるとすると，MFPT は以下の式に従う [115]．

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_0 \frac{\partial \tau}{\partial x} - \frac{D_0}{k_B T} \frac{\partial U(x)}{\partial x} \tau \right) = -1 \quad (3.13)$$

式 (3.13) を解くと，MFPT は

$$\tau(x_0; a, b) = \int_{x_0}^b \frac{1}{D_0} dy \exp[\beta U(y)] \int_a^y dz \exp[-\beta U(z)] \quad (3.14)$$

と表される [119, 120]．ここで， $\beta = 1/k_B T$ である．この MFPT は始点 x_0 の観点から考えられているが，MFPT のふるまいを b の観点から考えた $\tau(b)$ は図 3.5 のようになる．これより，

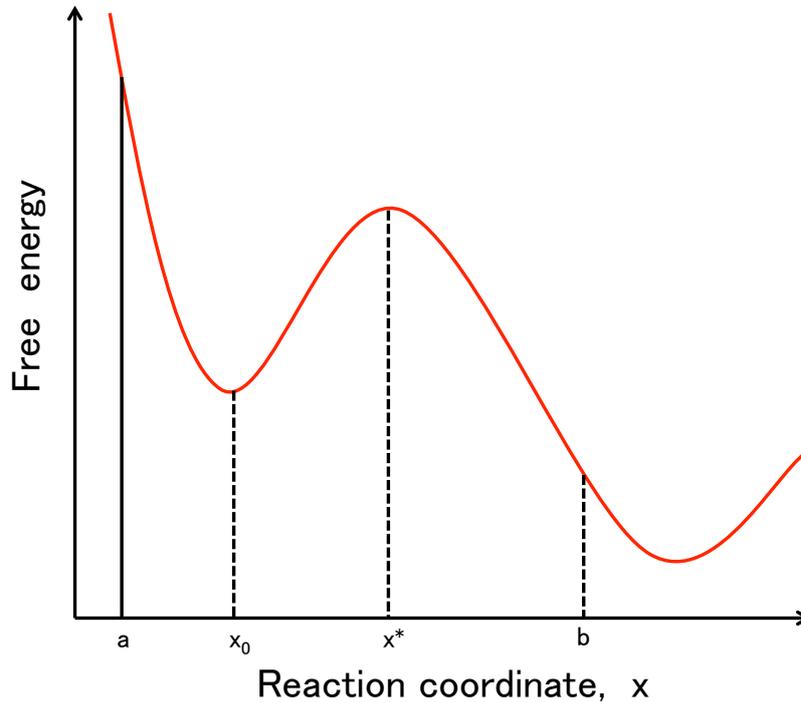


図 3.4 自由エネルギー障壁が存在する一次元活性化過程の概念図． a は反射境界を， b は吸収境界を， x_0 は系の状態の始点を表す．

系が初めて b に到達する平均時間がわかる．例えば， $\tau(b = x^*)$ は遷移状態 (自由エネルギー障壁の頂点) x^* に到達するのに必要な平均時間である．自由エネルギー障壁を通過する頻度 J は $\tau(b = x^*)$ に関連しており [119, 121]，

$$J = \frac{1}{2\tau(x^*)} \quad (3.15)$$

と表される．上式中の $1/2$ は，系は自由エネルギー障壁の頂点において 50% の確率でどちらかの状態に遷移することからきている．MFPT を表す式 (3.14) は式 (3.15) と最急降下法を用いて，より有用な式に変形できる．以下にその過程を示す．

比較的に自由エネルギー障壁が高い場合 ($\beta U(x^*) \gg 1$)，式 (3.14) の 1 つめの \exp は自由エネルギー $U(y)$ の最大値付近で鋭いピークをもつ．よって，式中の積分は遷移状態 x^* 付近の狭い範囲に強く影響を受ける． $U(y)$ は x^* 付近で

$$U(y) \simeq U(x^*) - \frac{1}{2} |U''(x^*)| (y - x^*)^2 \quad (3.16)$$

と表される．また，式 (3.14) 中の D_0 は反応座標に依存するので， $D_0(x^*)$ と置き換えることが

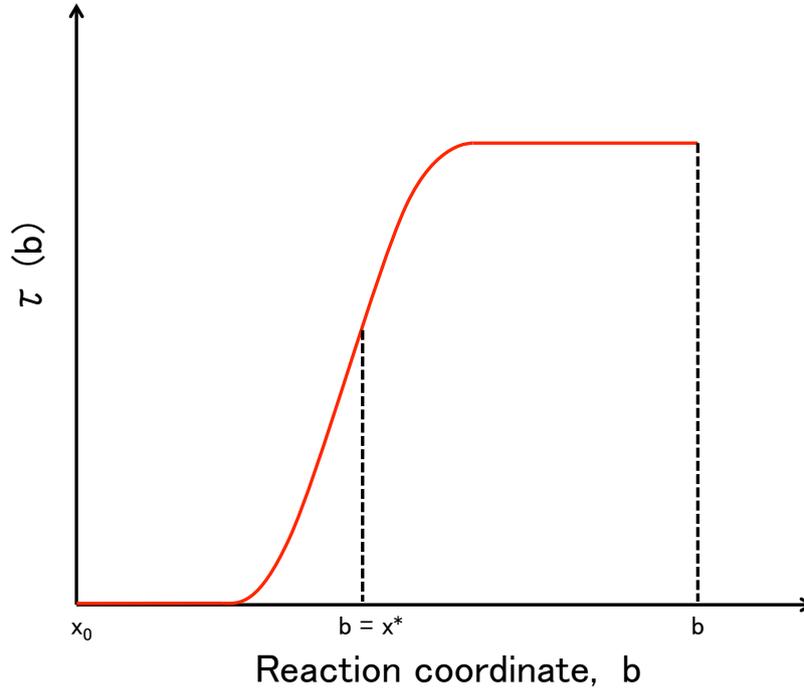


図 3.5 MFPT のふるまいを吸収境界 b の観点から考えた場合の概念図． x_0 は系の状態の始点を， x^* は系の遷移状態を表す．

でき，2 つ目の積分の上限は x^* で置き換えられる．よって，

$$\begin{aligned} \tau(b) &= \frac{1}{D_0(x^*)} \int_a^{x^*} dz \exp[-\beta U(z)] \\ &\quad \times \int_{x_0}^b dy \exp[\beta U(x^*)] \exp\left[-\frac{1}{2}\beta |U''(x^*)| (y - x^*)^2\right] \end{aligned} \quad (3.17)$$

と書き直される．上式の積分変数を y から $(y - x^*)$ に変えると， \exp の鋭さより積分範囲の下限 $(x_0 - x^*)$ は $-\infty$ に置き換えられ，ガウス積分は誤差関数で表されるので，

$$\begin{aligned} \tau(b) &= \frac{1}{D_0(x^*)} \exp[\beta U(x^*)] \\ &\quad \times \int_a^{x^*} dz \exp[-\beta U(z)] \frac{1}{\sqrt{|U''(x^*)|/2\pi kT}} \frac{1}{2} \\ &\quad \times \left(1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{|U''(x^*)|}{2kT}}(b - x^*)\right)\right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

となる．また，遷移状態における MFPT は上式と式 (3.15) より，

$$\begin{aligned} \tau(b = x^*) &= \frac{1}{D_0(x^*)} \exp[\beta U(x^*)] \\ &\times \int_a^{x^*} dz \exp[-\beta U(z)] \frac{1}{\sqrt{|U''(x^*)|/2\pi kT}} \frac{1}{2} \equiv \frac{1}{2J} \end{aligned} \quad (3.19)$$

となる．以上より，MFPT は

$$\tau(b) = \frac{\tau_J}{2} (1 + \operatorname{erf}((b - x^*)c)) \quad (3.20)$$

で表すことができる．ここで $\tau_J = 1/J$ ， $c = \sqrt{|U''(x^*)|/2kT}$ である．また， c については $Z = c/\sqrt{\pi}$ という関係があり， Z は Zeldovich 因子と呼ばれる．

核生成における MFPT は，各系において核のサイズ n が初めて閾値 n_t に到達した，あるいは n_t を超えた時間の平均である．よって，式 (3.20) は核のサイズ n を用いて，

$$\tau(n) = \frac{\tau_J}{2} (1 + \operatorname{erf}(Z\sqrt{\pi}(n - n^*))) \quad (3.21)$$

と書き直すことができる．上式を MD シミュレーションの結果から求められた MFPT にフィッティングすれば，直ちに，核生成速度 J ，臨界核サイズ n^* が求められる．本研究ではメタンハイドレートの核生成の MD シミュレーションの結果について，式 (3.21) より核生成速度と臨界核サイズを求めた．

続いて，Survival Probability(SP) 法について説明する．図 3.1 に示す自由エネルギー障壁が高い場合，臨界核サイズに比べて十分に大きな核の出現は無作為な現象と考えられる．そしてその出現頻度は Poisson 分布で表すことが可能であり，以下の式で記述される．

$$P_k(t) = \frac{(t/\tau_n)^k \exp[-t/\tau_n]}{k!} \quad (3.22)$$

ここで， $P_k(t)$ はある時刻 t において，サイズ n より大きな核が k 個ある確率を， $1/\tau_n$ はそれらの核が出現する平均の速さを表す．核生成現象を解析するにあたり，式 (3.22) 中の k を $k = 0$ とした SP がよく使われ，次のように表される．

$$S_n(t) = P_0(t) = \exp[-t/\tau_n] \quad (3.23)$$

SP 法は核生成速度を求めるのに有用な方法である．SP を求めるにあたり，まず以下の核生成が起きる確率 P_{nuc} を表す式を導入する．

$$P_{\text{nuc}}(t) = \frac{N_{\text{nuc}}}{N_{\text{all}}} \quad (3.24)$$

上式において， N_{nuc} は時刻 t において核生成が確認された (核のサイズがあるサイズ n に達した，あるいは超えた) 計算セルの数， N_{all} は全計算セルの数を表す．これをもとに SP_{surv} は以下のように表される．

$$P_{\text{surv}}(t) = \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_J}\right) = 1 - P_{\text{nuc}}(t) \quad (3.25)$$

ここで, t_0 は全計算セルの中で最も速く核生成が観察された時間を, τ_J は核生成時間を指す. まず式 (3.24) より核生成が起きる確率を求め, それを式 (3.25) に代入して SP を求め, さらに求めた SP を式 (3.25) 中の \exp の項でフィッティングすれば核生成時間が求まる. 核生成時間が求まれば, 核生成速度を求めることができる. 本研究ではこの方法を用いてメタンハイドレートの核生成速度を算出した.

3.3 シミュレーション条件

Barnes らは Walsh らが行ったシミュレーションを参考に, 図 3.6 に示すような, メタンの円柱状の相が水相中にある系においてメタンハイドレートの核生成のシミュレーションを 200 回行った. 赤色と白色の筒状の構造はそれぞれ水分子の酸素原子, 水素原子を, 緑色の球はメタン分子を表す. 水分子モデルは TIP4P/Ice [84], メタン分子モデルは OPLS-UA [112] とした. また水の分子数は 2944, メタンの分子数は 512 とした. 系の温度, 圧力はそれぞれ $T = 255$ K, $P = 50$ MPa とした. 系の初期条件は, $T = 550$ K において水相中にメタンハイドレートの単位格子を 64 個溶かすことで作られた [34]. シミュレーションには GROMACS 4.5, 4.6 [122] を使い, 200 回のシミュレーションの内, 90 % 以上は最低 $3 \mu\text{s}$ 行われた. その他の計算条件を表 3.1 に示す.

表 3.1 計算条件

数値積分法	Leap-Frog 法
境界条件	3次元周期境界条件
時間刻み dt	0.002 ps
一定条件	NPT
温度制御法	Nosé-Hoover 法
圧力制御法	Parrinello-Rahman 法
拘束動力学	SETTLE 法
クーロン相互作用	Particle Mesh Ewald 法

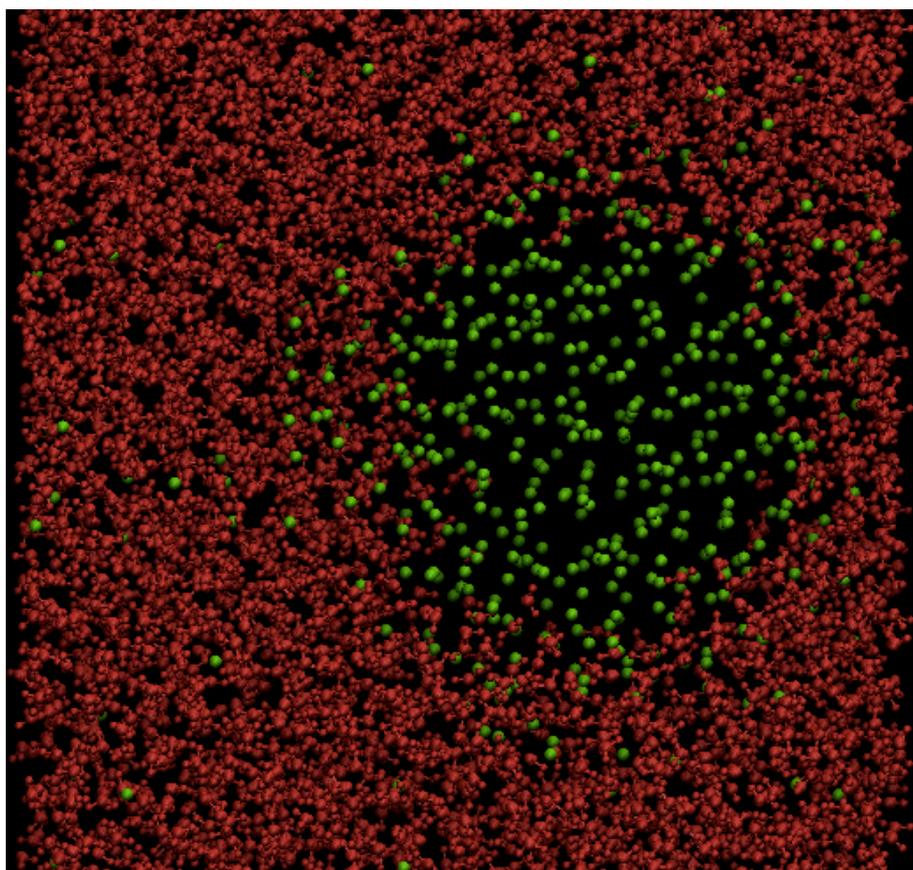


図 3.6 水/メタン系のスナップショット．赤色の球は水分子を，緑色の球はメタン分子を表す．

3.4 Mean First-Passage Time 法による解析

200回の核生成のシミュレーションの結果、46個の計算セルで核生成が観察された。この結果をもとに核のサイズ n を変えながら、各々の n に対する Mean First-Passage Time (MFPT) を計算した。その際、核のサイズの定義には MCG-1 オーダーパラメータを用いた。MFPT は各計算セルにおいて、核がある大きさ n_t に初めて達した時間の平均である。よって、全計算セル 200 個の中で、核生成が確認されなかった 154 個の計算セルに関しては核生成時間が計算できないことになる。ここで”核生成が確認された”とは、核のサイズが MCG-1 オーダーパラメータにして 80 を超えたものが観察されたことと定義する。本研究では、核生成しなかったセルについても考慮して MFPT を計算するために、以下の式を用いた。

$$\tau = \frac{\sum_{i=1}^{N_R} \tau_i + \sum_{j=1}^{N_{NR}} \tau_j}{N_R} \quad (3.26)$$

上式は、MFPT が幾何分布に従うと仮定した際に Maximum likelihood estimate を用いて導出されたものである [43, 123]。 N_R は核生成が確認された (核のサイズが n_t に達した) 計算セルの数、 N_{NR} は核生成が確認されなかった計算セルの数、 τ_i は核生成時間、 τ_j は核生成が確認されなかった各計算セルの全計算時間を指す。式 (3.26) を用いて、 $n_t = 400$ までの MFPT を計算した結果を図 3.7 に示す。図中の白丸はシミュレーション結果から計算された MFPT を、実線は式 (3.21) によって得られたフィッティングカーブを表す。フィッティングにより、直ちに核生成時間 τ_J と臨界核サイズ n^* が求められる。そして、核生成速度 J は $J = 1/V\tau_J$ により求まる。ここで V は水相の体積の平均値であり、 $V = 84.9 \text{ nm}^3$ とした [44]。MFPT から求めた核生成速度と臨界核サイズは、それぞれ $J = 8.61 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ 、 $n^* = 25.9$ であった。

式 (3.21) によるフィッティングの結果、図 3.7 中の $40 \leq n \leq 120$ において、計算された MFPT とフィッティングカーブが大きくずれた。この原因としては次のことが考えられる。 $n^* = 25.9$ より大きな核は核として安定し、結晶成長を始める。結晶成長の時間スケールは核生成の時間スケールに比べて非常に小さく、生成した核はその後速やかに成長をするはずである。よって、核生成後の MFPT カーブは plateau な形になるはずである。しかし、メタンハイドレートのようなクラスレート水和物は複雑な構造をしているため、核生成直後の小さな核の結晶成長速度は非常に遅く、核生成と同様の時間スケールで成長しているのではないかと考えられる。この効果により、図 3.7 中の上記の範囲でずれが生じたのではないかと予測される。フィッティングに用いた式 (3.21) は核生成のみを考慮した式である。そこで Yi らによって考案された、結晶成長の効果も考慮した式を用いて再度フィッティングを行った [124]。結晶成長も考慮した MFPT の式は次のようになる。

$$\tau(n) = 0.5\tau_J[1 + \text{erf}(Z\sqrt{\pi}(n - n^*))] + G^{-1}(n - n^*)H(n - n^*) \quad (3.27)$$

上式の第 2 項が結晶成長の効果を表す項であり、 G は成長速度を、 $H(x)$ はヘビサイド関数を表す。 $H(x)$ は核のサイズが臨界核サイズを超えたときに有効となる。また、 $H(x)$ は誤差関数に

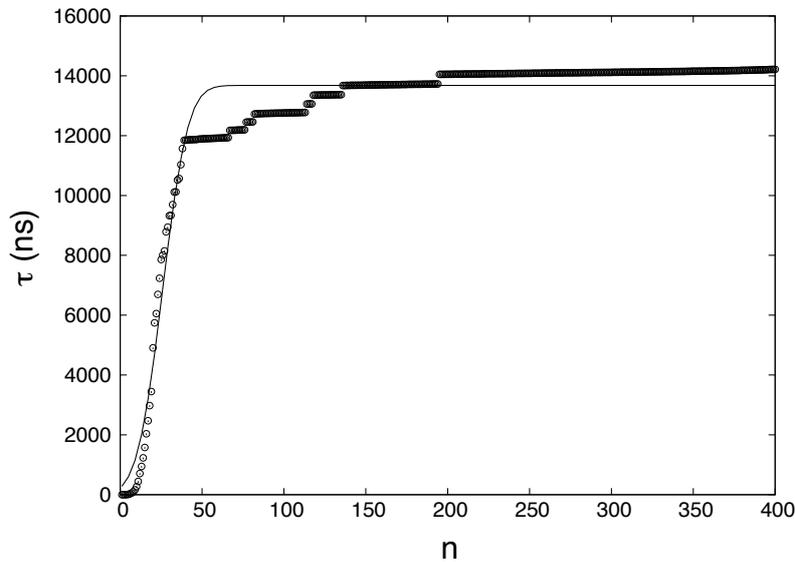


図 3.7 200 回の核生成シミュレーションから得られた MFPT . τ は MFPT を , n は核のサイズを表す . 白丸はシミュレーション結果から計算された MFPT を , 実線は式 (3.21) によって得られたフィッティングカーブを表す .

よって近似することができる . よって上式は ,

$$\tau(n) = 0.5\tau_J[1 + \operatorname{erf}(Z\sqrt{\pi}(n - n^*))] + 0.5G^{-1}(n - n^*)[1 + \operatorname{erf}(C(n - n^*))] \quad (3.28)$$

と書き直すことができる . ここで C はヘビサイド関数を誤差関数に近似するための定数であり , 非常に大きな正の数を用いればよい . 図 3.8 に式 (3.28) によりフィッティングした結果を示す . 結晶成長を考慮しているため , 図中の $n \geq 40$ においてグラフが傾きを有しているのがわかる . これにより , 図 3.7 に比べて良いフィッティングが得られた . 式 (3.28) を用いて得られた核生成速度 , 臨界核サイズは , それぞれ $J = 9.43 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $n^* = 23.8$ であった .

本解析では , 200 個の計算セル中の 46 個で核生成が起きているのを確認し , その結果をもとに MFPT を求めた . MFPT は統計的な手法であるため , サンプル数 (= 解析に用いた計算セル数) によって結果の精度が変化することが予想される . そこで , サンプル数が結果に与える影響について検証を行うため , 200 個の計算セルから無作為に 20 , 50 , 100 , 150 個の計算セルを 1 回取り出し , それらを用いて核生成速度 , 臨界核サイズを求めた . 図 3.9 ~ 3.12 にそれぞれのサンプル数から求めた MFPT と , 式 (3.28) によるフィッティングの結果を示す . また , 表 3.2 にそれぞれのサンプル数から求めた核生成速度 , 臨界核サイズを示す .

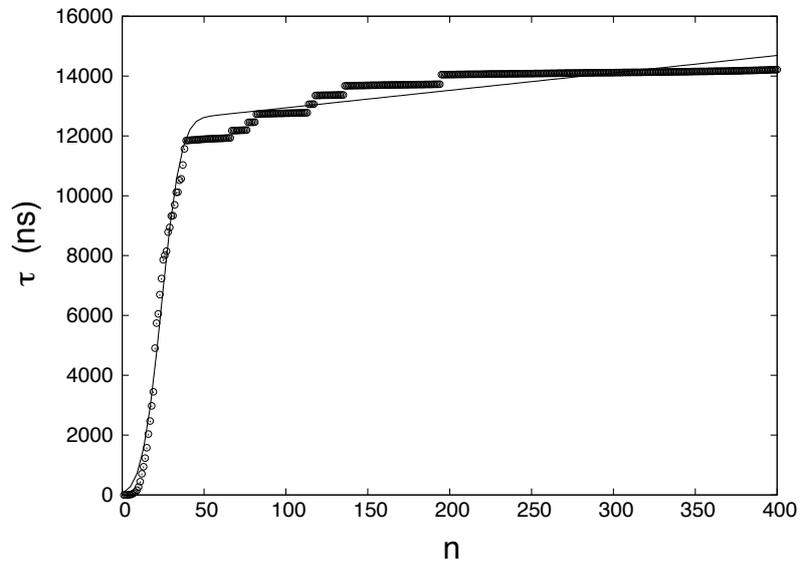


図 3.8 結晶成長を考慮した式 (3.28) を用いて, 200 回の核生成シミュレーションから得られた MFPT. τ は MFPT を, n は核のサイズを表す. 白丸はシミュレーション結果から計算された MFPT を, 実線は式 (3.28) によって得られたフィッティングカーブを表す.

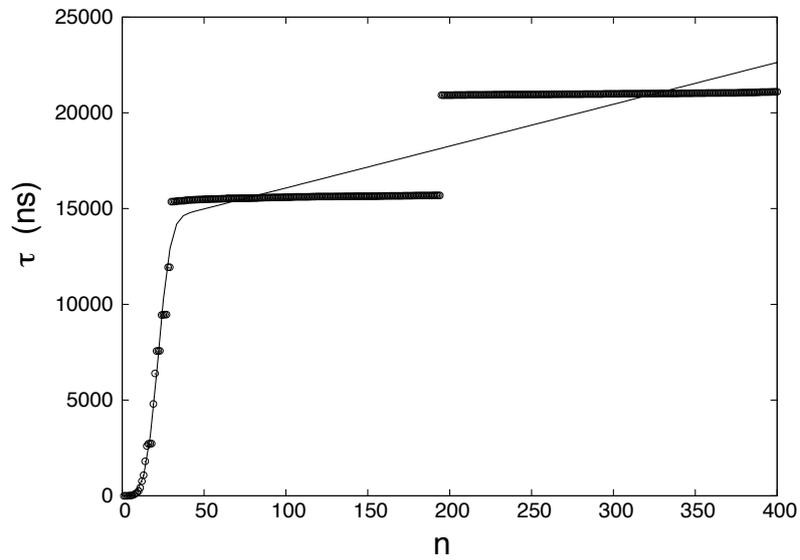


図 3.9 20 個の計算セルの結果から得られた MFPT. τ は MFPT を, n は核のサイズを表す. 白丸はシミュレーション結果から計算された MFPT を, 実線は式 (3.28) によって得られたフィッティングカーブを表す.

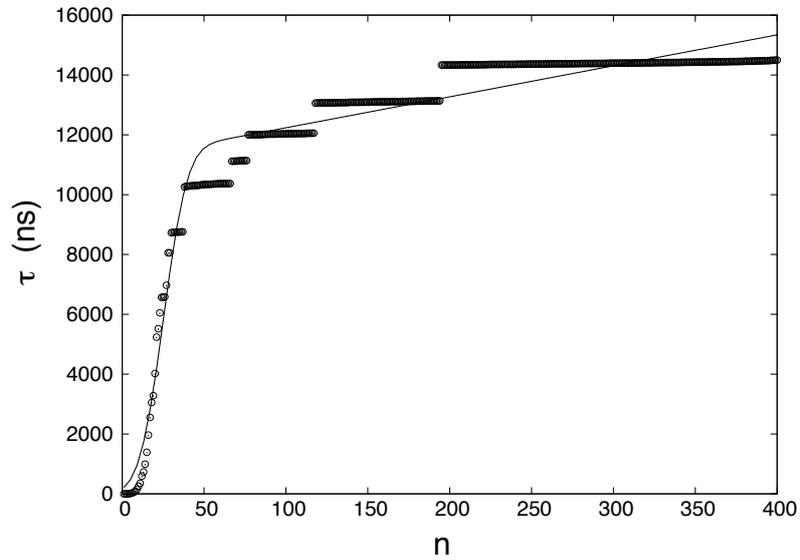


図 3.10 50 個の計算セルの結果から得られた MFPT . τ は MFPT を , n は核のサイズを表す . 白丸はシミュレーション結果から計算された MFPT を , 実線は式 (3.28) によって得られたフィッティングカーブを表す .

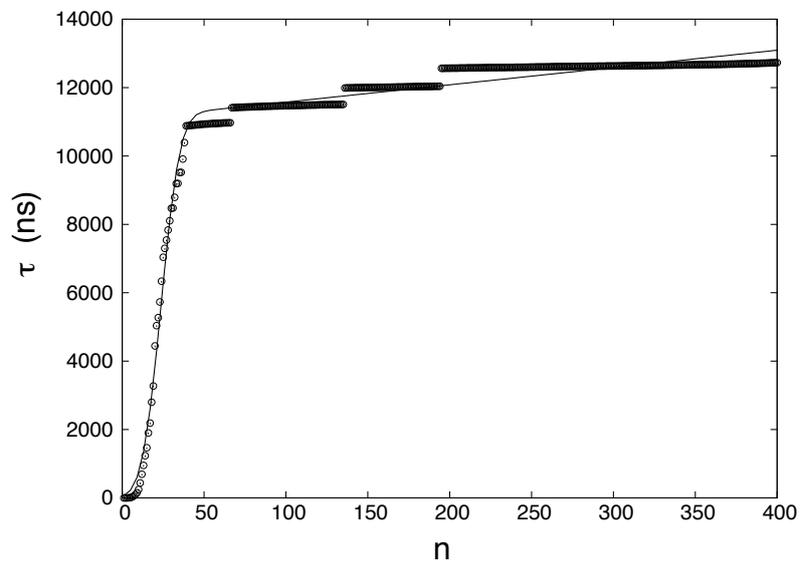


図 3.11 100 個の計算セルの結果から得られた MFPT . τ は MFPT を , n は核のサイズを表す . 白丸はシミュレーション結果から計算された MFPT を , 実線は式 (3.28) によって得られたフィッティングカーブを表す .

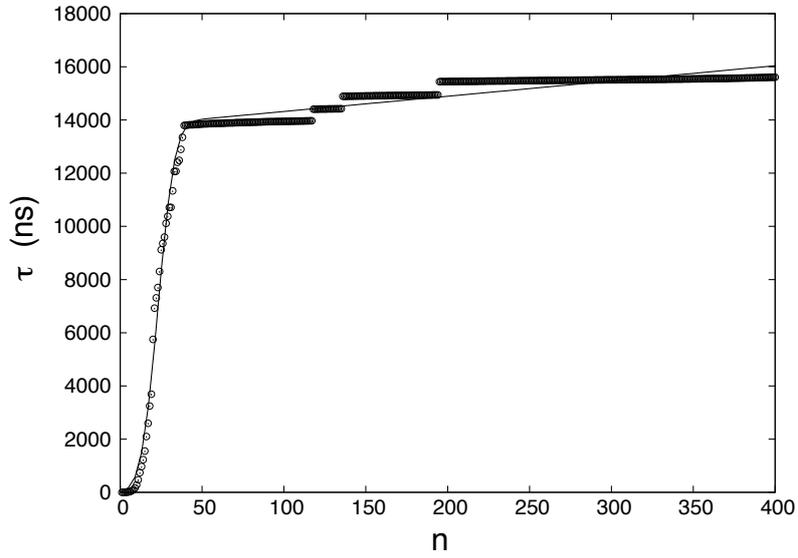


図 3.12 150 個の計算セルの結果から得られた MFPT . τ は MFPT を , n は核のサイズを表す . 白丸はシミュレーション結果から計算された MFPT を , 実線は式 (3.28) によって得られたフィッティングカーブを表す .

表 3.2 各サンプル数における核生成速度と臨界核サイズ . N_{all} はサンプル数を , J は核生成速度を , n^* は臨界核サイズを表す .

N_{all}	20	50	100	150	200
J ($10^{23} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)	8.19	10.28	10.53	8.49	9.43
n^*	21.84	24.90	23.64	23.05	23.82

図 3.9~3.12 より, サンプル数が 20, 50 の場合は, $n \geq 40$ において十分なデータが得られず, グラフが断片的になっているのがわかる. 一方, サンプル数が 100 を超えると, 計算された MFPT とフィッティングが良く一致しているのがわかる. 以上より, サンプル数としては 100 以上あるのが好ましいと考えられる. しかし表 3.2 を見ると, サンプル数による核生成速度, 臨界核サイズの結果に大きな違いは見られない. 特に核生成速度に関しては, オーダーが非常に大きいためサンプル数の影響はほとんどないと考えられる. よって, 本研究で扱ったシミュレーション条件下では, サンプル数が 20 程度でも十分な精度で解析が可能であるといえる. しかし, シミュレーション条件を変え, その影響を比較したい場合は結果の微妙な違いが効いてくるため, より多くのサンプル数を用いるのが好ましい. 図 3.9 から明らかなようにサンプル数が少ないと極端にグラフの概形が断片的になってしまうため, サンプル数は最低でも 100 は必要であると考えられる.

MFPT を用いて 200 のサンプルから求めた核生成速度, 臨界核サイズは, それぞれ $J = 9.43 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $n^* = 23.8$ であった. 一方, Barnes らが同じシミュレーション結果から異なる方法で求めた核生成速度, 臨界核サイズは, それぞれ $J = 9.07 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $n^* = 16$ であった [44]. Barnes らの結果と比べると, MFPT から求まる臨界核サイズは少し大きな値となった. Barnes らは臨界核サイズ付近の大きさの結晶核を多数用意し, 数千回の短い MD シミュレーションを行った. そして, $n = 16$ のときに成長/崩壊する確率が 50 % となることを示した. この手法は多数のシミュレーションを要するため計算コストが高いが, その代わりに臨界核サイズを高い精度で求めることができる. 一方, 本研究で用いた MFPT 法は Barnes らの手法よりもサンプル数が少なく, さらに理論モデルのフィッティングによって臨界核サイズを算出しているため, 結果の過大評価が生じた. しかし核生成速度については, Barnes らが maximum likelihood estimation を用いて算出した結果とよく一致している. 以上より, MFPT 法は臨界核サイズの計算に関しては少し精度が下がってしまうが, 低い計算コストで概算が可能であることを鑑みると, メタンハイドレート系にも有用な方法であると考えられる.

3.5 Survival Probability による解析

本研究では, 上記した MFPT 法を用いた解析の他に, Survival Probability 法を用いて核生成速度を算出した. その際, MFPT 法での解析と同様に, Barnes らが行った核生成の MD シミュレーションの結果を用いた. 式 (3.25) によって求められた SP とそのフィッティングの結果を図 3.13 に示す. SP を求める際は, まず式 (3.24) により核生成が起きる確率を求める. このとき, 核のサイズが MCG-1 オーダーパラメータにして 40 に達した, あるいは超えた場合に, 核生成が起きたと判断した. これより最終的に核生成が確認された計算セルの数は 49 となった. 前節では, 「200 の全計算セルの内, 46 の計算セルで核生成が観察された」と述べたが, 本解析では核のサイズが 40 以上であれば核生成したと判断しているため, 核生成した計算セルの数の差異が生じた. 仮に核のサイズが 80 以上のときに核生成したと判断すれば, 核生成した計算セル数は 46 となる. つまり, 3 個の計算セルにおいては核のサイズが 40 以上にはなった

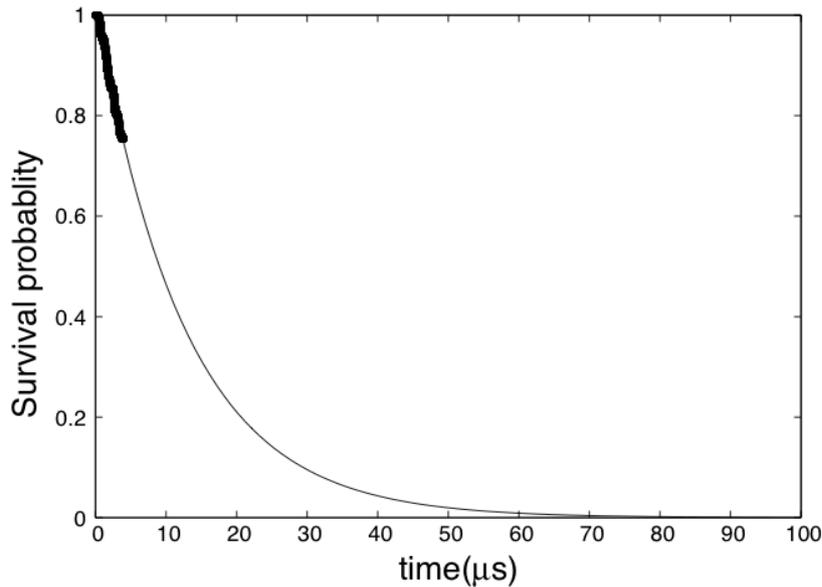


図 3.13 $n_t = 40$ における SP とそのフィッティングカーブ．点はシミュレーション結果から計算された SP を，実線は式 (3.25) によって得られたフィッティングカーブを表す．

が，80 には達しなかったことになる．これより，核のサイズの定義 n_t によって SP 法の結果が変わってしまうことが予想される． n_t が SP の結果に与える影響については後で議論する．図 3.13 のフィッティングカーブより，SP は $70 \mu\text{s}$ においてほぼ 0 になることがわかった．これより，本研究で用いた条件下で $70 \mu\text{s}$ までシミュレーションを流せば，全ての計算セルで核生成が観察できるということがいえる．そうすれば，MFPT で用いた maximum likelihood estimate に頼ることなく解析をすることができるが，現在のコンピュータのスペックでこの長さのシミュレーションを行うことは非常に困難であろう．シミュレーション結果から求めた SP の範囲は $0.76 \leq P_{\text{surv}}(t) \leq 1.00$ であった．この範囲について図 3.13 を片対数グラフにすると，図 3.14 のようになる．この傾きから核生成速度を求めると， $J = 9.31 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ であった．この結果は MFPT の結果，Barnes らの結果と近い値になった．

核のサイズの定義 n_t が SP に与える影響について調べるため， $n_t = 10, 20, 40, 60, 80, 100$ のそれぞれについて SP を求め，上と同様にして核生成速度を求めた．表 3.3 にその結果を示す．各 n_t における核生成速度を求めた結果， n_t の値による核生成速度の違いは 5% 以内に収まった．この違いは核生成速度の議論において十分に許容できる範囲である．また全体の傾向として，核生成速度は n_t が大きくなるにつれて小さくなる傾向を示したが， $n_t = 20$ において核生成速度は最小の値となった．これは， n_t が MFPT と Barnes らの結果が示す臨界核サイズに近い値であったことに起因していると考えられる．よって，SP を計算する際には， n_t が臨界核サイズより十分に大きい値である方がよいといえる．一方， n_t が大きすぎる場合は，核が結晶成長の段階に入ってしまった可能性があるため，核生成速度が正しく算出できないこと

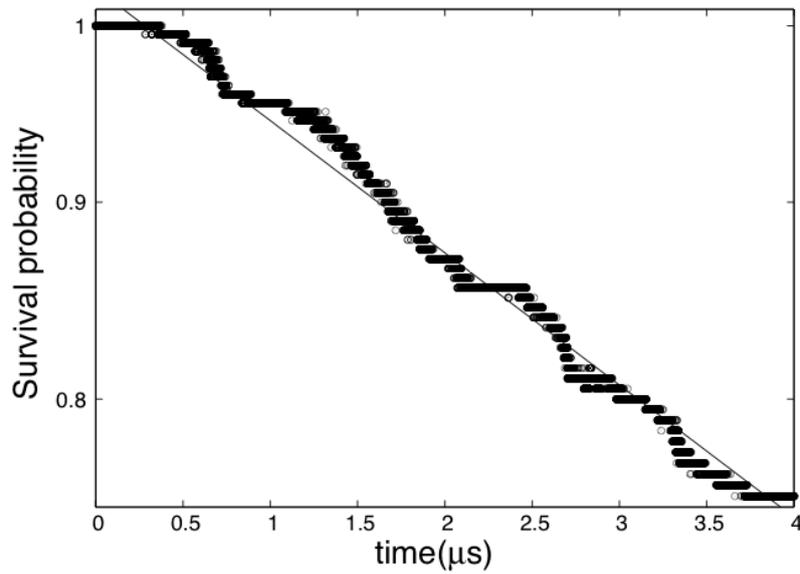


図 3.14 $n_t = 40$ における SP の $0.76 \leq P_{\text{surv}}(t) \leq 1.00$ の範囲での片対数グラフ．点はシミュレーション結果から計算された SP を，実線は式 (3.25) によって得られたフィッティングカーブを表す．

表 3.3 各 n_t において，SP から求められた核生成速度． N_{nuc} は核生成したと判断された計算セルの数を， J は核生成速度を表す．

n_t	10	20	40	60	80	100
N_{nuc}	54	49	49	47	46	46
J ($10^{23} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)	9.52	8.98	9.31	9.25	9.10	9.10

が考えられる． n_t を選ぶ際には，臨界核サイズより十分に大きく，結晶成長の効果が出ない範囲で選ぶ必要がある．

3.6 本章のまとめ

本章では，MFPT 法および SP 法を用いてメタンハイドレートの核生成速度，臨界核サイズを求めた．結晶成長も考慮した MFPT と， $n_t = 40$ としたときに SP によって求められた核生成速度はそれぞれ $J = 9.43 \times 10^{23} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ， $J = 9.31 \times 10^{23} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ であり，非常に近い値を示した．ここで，SP の n_t を 40 としたのは，臨界核サイズより十分大きく，かつ結晶成長の効果が出るほど大きくないサイズであると判断したためである．これらの結果は Barnes らが求めた核生成速度 $J = 9.07 \times 10^{23} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ と近い値であった．これより，MFPT 法，SP 法はメタンハイドレートのような複雑な構造をもつ物質の核生成速度を求めるのにも有用であるといえる．また，Barnes らの結果は臨界核サイズをあらかじめ求め，それをもとに式 (3.26)

を用いて得られたものである。しかし MFPT 法, SP 法は臨界核サイズがわからなくても, シミュレーションの結果から直接核生成速度を求めることができる。さらに MFPT 法と SP 法はシミュレーション結果を理論式にフィッティングすれば直ちに核生成速度を求められるため, 解析時間が非常に短く, 実装も容易である。これらが MFPT 法, SP 法の強みであるといえる。

また, MFPT 法によって求められた臨界核サイズは $n^* = 23.8$ であった。この結果は Barnes らの求めた $n^* = 16$ より大きな値となった。Barnes らは臨界核サイズ付近の大きさの結晶核について追加の MD シミュレーションを行い, $n = 16$ のときに成長/崩壊する確率が 50 % となることを示した。この手法は追加シミュレーションを要する分, 計算コストが高いが, 臨界核サイズを高い精度で求めることができる。一方, 本研究で用いた MFPT 法は Barnes らの手法よりもサンプル数が少なく, さらに理論モデルのフィッティングを用いているため, 結果の過大評価が生じた。よって, MFPT 法は臨界核サイズを概算する際には有用であるといえるが, 正確に求めたい場合は Barnes らの手法を用いる方がよいと考えられる。

第 4 章

メタンハイドレートの結晶成長過程

本章では、MD シミュレーションを用いたメタンハイドレートの結晶成長過程の解析について記す。本研究では、水/メタン界面付近での結晶成長シミュレーションを行い、そのメカニズムについて解析した。特に、メタン分子の挙動に注目し、それから結晶成長がどのように進行するか、界面が成長速度にどのような影響を与えるかについて議論した。

4.1 シミュレーション条件

図 4.1 のように水/メタン相を用意し、界面の中心にメタンハイドレートの結晶核を置き、その成長過程を観測した。図 4.1 中の赤色の線は水分子、緑色の球はメタン分子、水色の線は結晶核を構成する水分子と水素結合を表す。結晶核には、単位格子 (一辺 1.203 nm) を $2 \times 2 \times 2$ で並べたものを用いた。また、水分子モデルには TIP4P/Ice [84] を、メタン分子モデルには OPLS-UA [112] を用いた。系内の水分子数は 3724、メタン分子数は 1578 であり、水相中にはモル分率 0.039 になるようにメタン分子を挿入した。以上の計算系を作るために、まず水相、メタン相、メタンハイドレート相の平衡化計算を行った。水相、メタン相については、温度及び一方向のみの圧力を制御する $NL_xL_yP_zT$ シミュレーションを $T = 250$ K, $P = 50$ MPa の条件下で 0.2 ns 行い、それらを結合させた。ハイドレート相については、 $T = 100, 200, 250$ K と順に温度を変えながら NVT シミュレーションを 0.2 ns ずつ行い、 $T = 250$ K, $P = 50$ MPa で NPT アンサンブルの計算を 0.2 ns 行った。その後、水/メタン界面にハイドレート相を置き、1ns の $NL_xL_yP_zT$ シミュレーションを $T = 250$ K, $P = 50$ MPa で行って系を安定させた。結晶成長シミュレーション中は、結晶核の崩壊を防ぐためにその構成水分子を初期座標に固定した。計算には GROMACS 4.5 [122] を用い、その他の計算条件は表 4.1 のようにした。

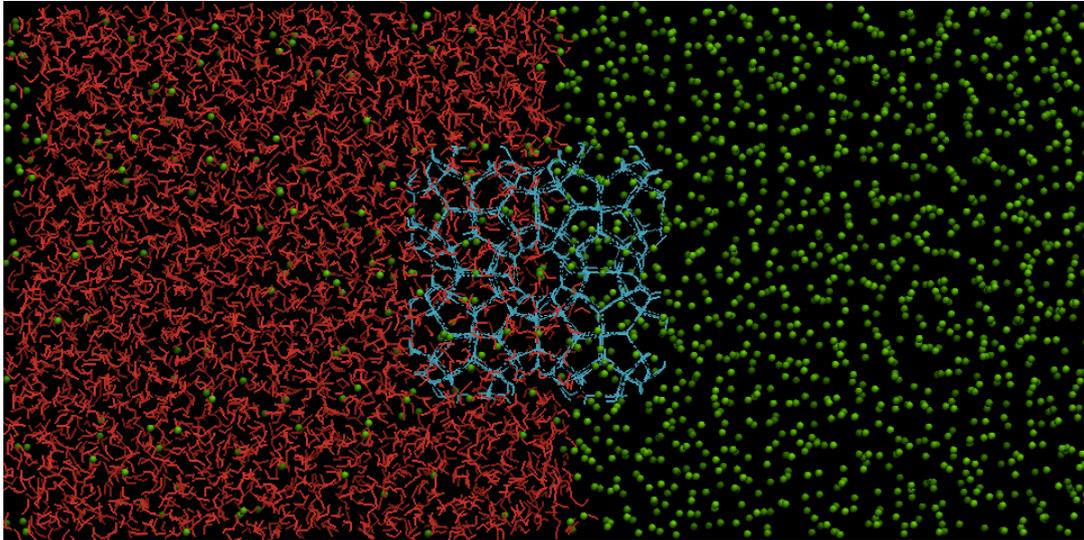


図 4.1 水/メタン/メタンハイドレート系のスナップショット．赤い線は水分子を，緑色の球はメタン分子を，水色の線は結晶核となるハイドレートを構成する水分子を表す．

表 4.1 計算条件

数値積分法	Leap-Frog 法
境界条件	3 次元周期境界条件
時間刻み dt	0.002 ps
一定条件	$NL_xL_yP_zT$
温度制御法	Nosé-Hoover 法
圧力制御法	Parrinello-Rahman 法
拘束動力学	SHAKE 法
クーロン相互作用	Particle Mesh Ewald 法

4.2 結晶成長過程の解析

4.2.1 結晶成長のメカニズム

$T = 250 \text{ K}$, $P = 50 \text{ MPa}$ にて 100 ns の MD シミュレーションを行い、メタンハイドレート結晶核の成長過程を観察した。図 4.1 に示したように、水/メタン界面は結晶核の中心に設定したが、シミュレーションを開始すると水/メタン界面は図 4.1 の右方向へ動き、結晶核は水に覆われた。これはハイドレート平面が親水性であるからであり、実験においても確認されている [125]。界面の移動は、水/メタン界面と結晶核/メタン界面が同一面上にくるまで続いた。つまり、結晶核は水相の奥へ入ることはなく、水/メタン界面付近に滞在し続けた。結晶成長は水相内のみで起き、メタン相から水相へ移動してきたメタン分子、あるいは最初から水相内にいたメタン分子が結晶核に吸着することで成長は進行した。

ここで結晶成長過程を詳しく解析するため、メタン分子の振舞いに注目する。メタン分子が結晶のケージに取り込まれると、その可動範囲はケージ内のみ限定される。一方、メタン分子が

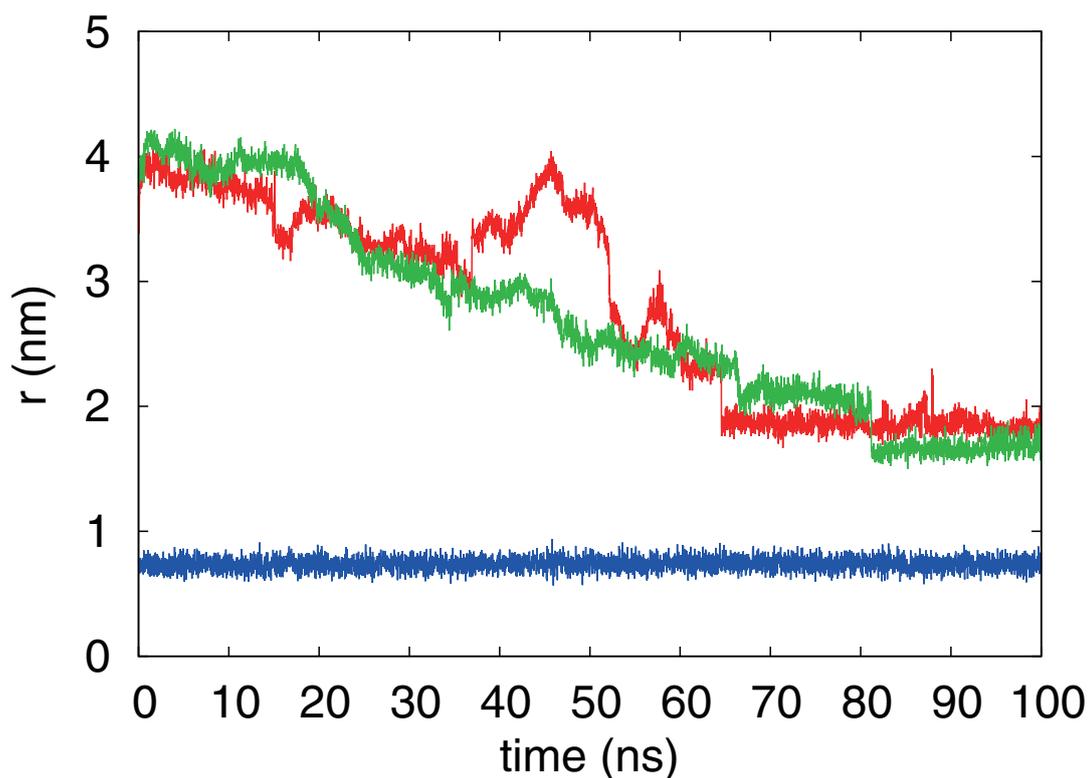


図 4.2 メタン分子のトラジェクトリー。結晶核中に最初から取り込まれていた一つのメタン分子 (M_b) を基準とし、これと注目したいメタン分子との距離を 1 ns おきに計算した。青色の線は最初から結晶核内にいたメタン分子の動きを、赤色及び緑色線は計算中に結晶に取り込まれたメタン分子の動きを表す。

水相やメタン相内にいる場合は、自由に動き回ることができる。よって、メタン分子の動きを観察することで結晶成長の様子が観察できる。メタン分子の動きは、結晶核中に最初から取り込まれていた一つのメタン分子 (M_b) を基準とし、これと注目したいメタン分子との距離を 1 ns おきに計算することで追跡した。その例を図 4.2 に示す。図 4.2 中の青色の線は、最初から結晶核に含まれていたメタン分子の動きを表している。このメタン分子はケージ内に閉じ込められていたため、 M_b との距離 r は一定値を示し続けている。図 4.2 中の赤色及び緑色の線は、結晶成長により新たなケージに取り込まれたメタン分子の動きを表している。赤色の線は、 $t = 65$ ns までは不規則な挙動を示しているが、それ以降は一定値に収束している。これは、 $t = 65$ ns にメタン分子が結晶中に取り込まれたことを示す。また緑色の線は緩やかな減少を示した後に $t = 68$ ns から一定値に収束し、その後 $t = 81$ ns から別の値に収束している。これは、 $t = 68$ ns にあるケージに閉じ込められたが、その後ケージが崩壊し、別のケージに閉じ込められることを示している。このメタン分子 (M_x) の $t = 70$ ns 及び $t = 100$ ns での様子を図 4.3 に示す。図 4.3(a) は $t = 70$ ns における M_x (黄色の球) と結晶核 (水色の線) の位置関係を表している。 M_x は結晶核から離れた場所に形成されたケージに閉じ込められ、その周りにもメタン分子 (白色の球) が集まってケージの集合体 (赤色の線) が形成されている。図 4.3(b) は、そのケージ集合体を拡大したものである。各ケージは構造 I を構成する 5^{12} や $5^{12}6^2$ のような形をしておらず、アモルファス構造となっている。よって、これらのケージは不安定であり、その形状を長時間維持できずに崩壊した。その後、 M_x は別のケージに取り込まれ、それ以降は安定に同ケージに滞在し続けた。図 4.3(c) は $t = 100$ ns における M_x の様子を示しており、今度は結晶核と接する形で形成されたケージに閉じ込められている。4.3(d) はその様子を拡大したものである。黄緑色の線で示されたケージは面を結晶核と共有しており、形状も構造 I に見られるものと似ていた。これらの結果より、結晶核から離れた場所に形成されたケージは比較的不安定であり壊れやすく、結晶核と面を共有しながら形成されたケージは安定に存在しやすいことがわかった。つまり、結晶成長は結晶核上に吸着したメタン分子を中心に新たなケージを形成しながら進行することが示された。実はこれと同様の成長メカニズムが、実験データを基に構成された結晶成長モデル [60–63] でも示されている。よって本研究の MD シミュレーションによる解析はこれらをサポートするものとなった。

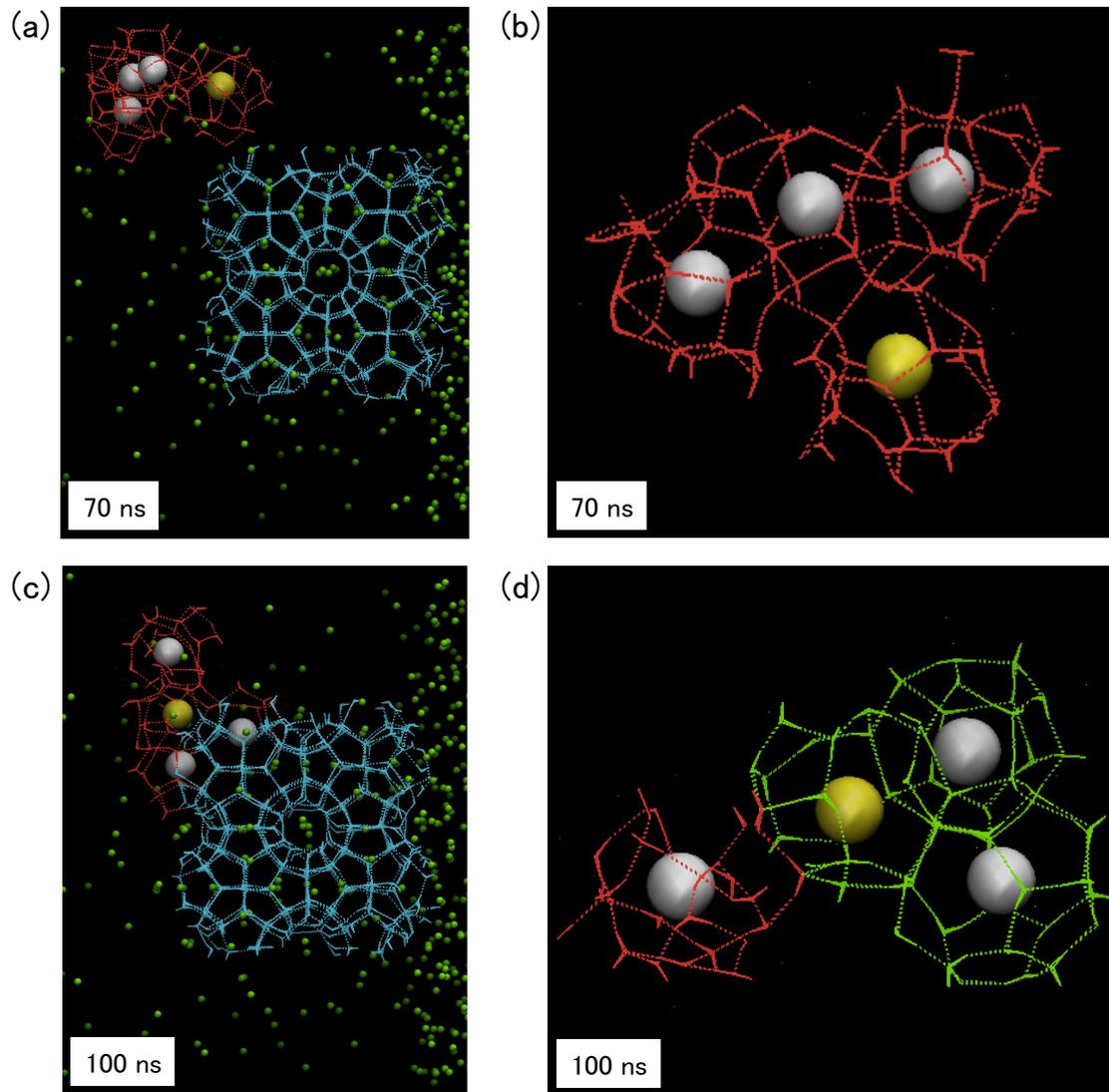


図 4.3 メタン分子 M_x の $t = 70$ ns 及び $t = 100$ ns での様子．黄色の球は M_x を，白色の球は M_x 付近のメタン分子を表す．赤色の線及び黄緑色の線はこれらのメタン分子を取り込んだケージ構造（水分子とそれらの水素結合ネットワーク）を表す．黄緑色の線で表されたケージ構造は結晶核と面を共有している．水色の線は結晶核の水分子を，緑色の球はメタン分子を表す．

4.2.2 水/メタン界面付近での成長挙動

水/メタン界面が結晶成長過程に与える影響を解析するため、界面付近での結晶成長速度に注目した。結晶成長速度は結晶に取り込まれたメタン分子の数の時間発展から算出した。また水/メタン界面の効果を考察するため、界面付近と界面から離れた場所での成長速度をそれぞれ求めた。界面付近と界面から離れた場所については界面からの距離で考えることとし、界面付近（領域 A とする）を 0~2.4 nm の範囲、界面から離れた場所（領域 B とする）を 2.4~4.8 nm の範囲とした。図 4.4 に $t = 100$ ns における結晶中メタン分子を示す。黄色の球が領域 A 内の結晶中メタン分子、白色の球が領域 B 内の結晶中メタン分子を表す。ここで、1 ns でのメタン分子の移動距離が 0.2 nm 以下である場合、そのメタン分子は結晶中に取り込まれていると定義している。図 4.5 に領域 A 及び B における結晶中メタン数 (N_A, N_B) の時間発展を示す。最初から結晶核に含まれていたメタン分子についてもこの中では数えられている。 N_A, N_B の変化をそれぞれ直線でフィッティングし、その傾きから領域 A 及び B での結晶成長速度 V_A, V_B を求めたところ、 $V_A = 0.221$ /ns, $V_B = 0.160$ /ns となった。よって、領域 A の方が領域 B より 1.38 倍成長速度が速いことがわかった。領域 A の方が結晶成長速度が速いのは、メタン相からメタン分子が供給されやすいことに起因する。メタン相から水相に入り、その後結晶に取り込まれたメタン分子は全部で 19 あり、その内の 17 は領域 A で取り込まれていた。以上の結果より、水/メタン界面付近での結晶成長は界面に沿う方向に進行しやすいといえる。これは実験でも確認されており [64, 65]、本研究ではそのメカニズムを分子論的に説明することができた。

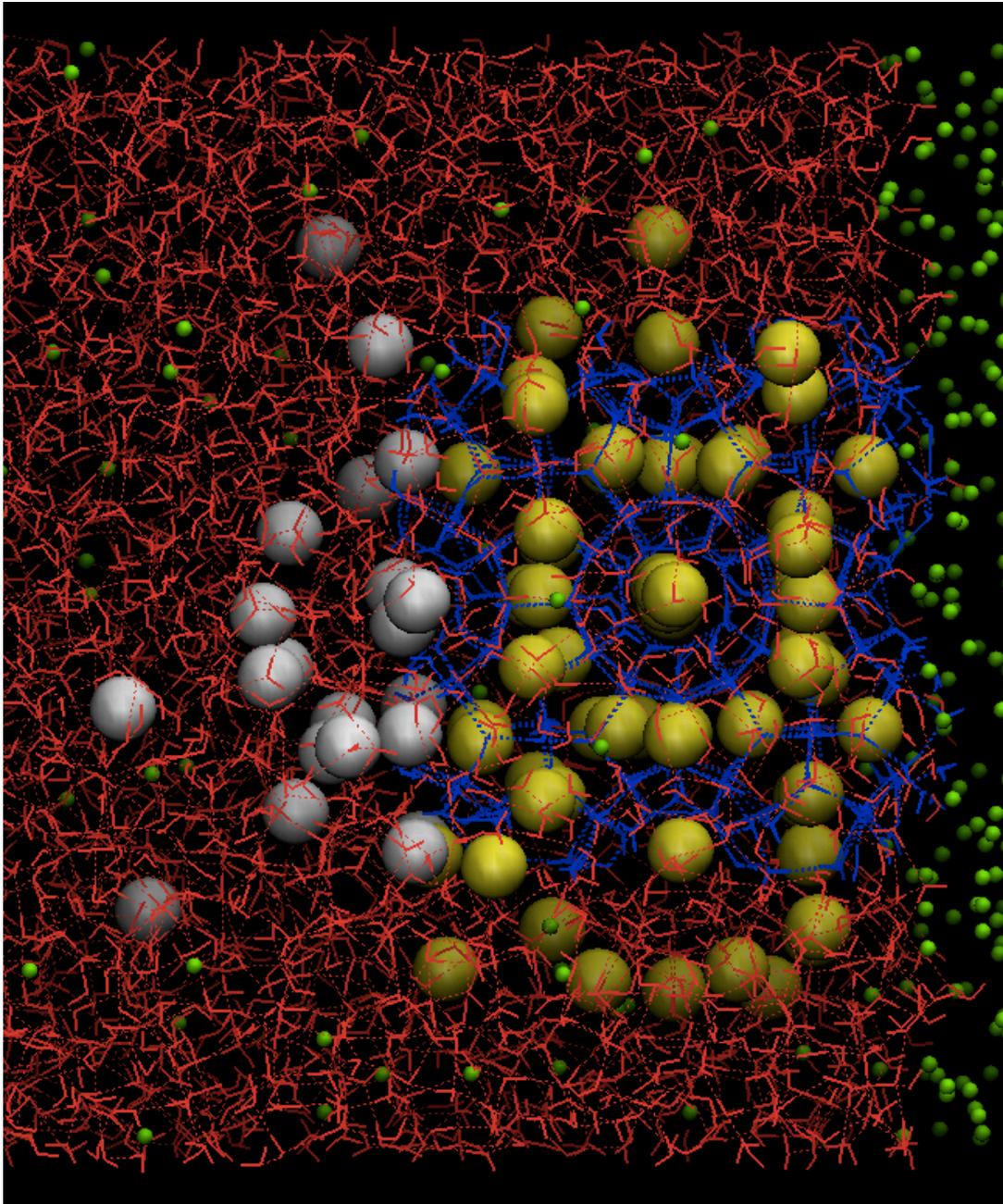


図 4.4 $t = 100$ ns における結晶中のメタン分子．赤色の線は水分子を，青色の線は結晶核を構成する水分子を，緑色の球はメタン分子を表す．黄色の球は界面付近 (領域 A) で結晶に取り込まれたメタン分子を，白色の球は界面から離れた場所 (領域 B) で結晶に取り込まれたメタン分子を表す．

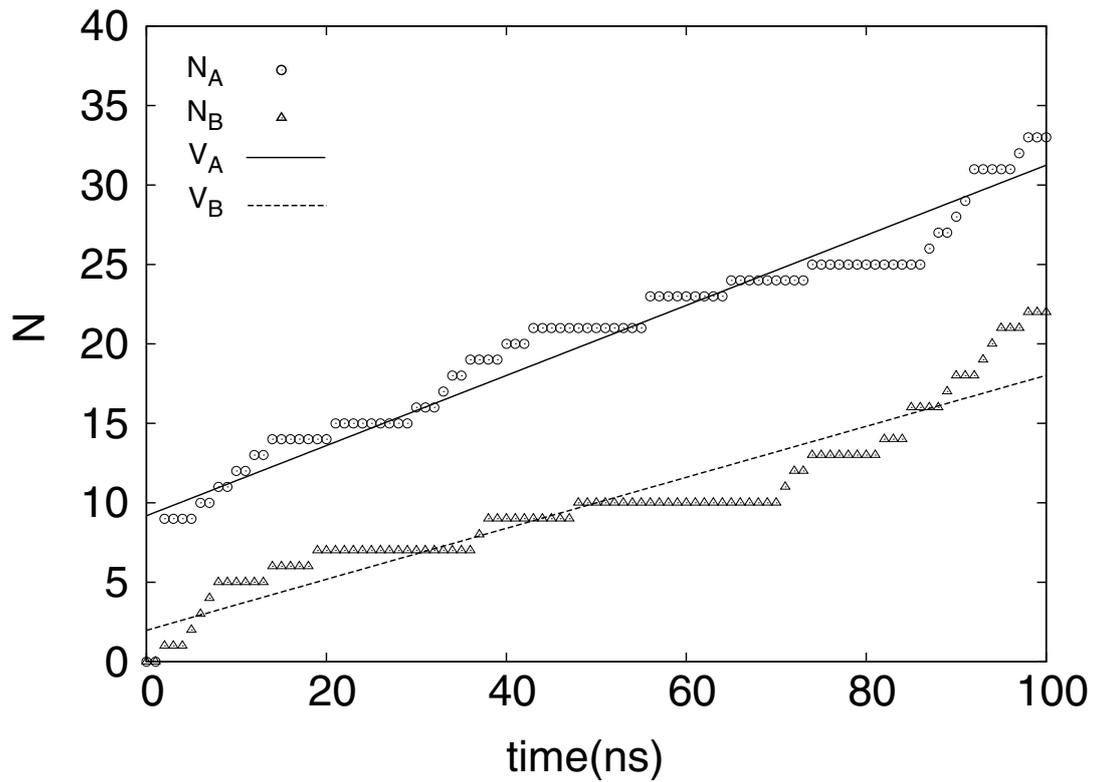


図 4.5 結晶中に取り込まれたメタン分子数の時間発展．最初から結晶中に存在していたメタン分子についても数えられている． N_A 、 N_B は、それぞれ領域 A 及び領域 B で結晶に取り込まれたメタン分子数を表す． V_A 、 V_B は、それぞれ N_A 及び N_B の時間変化を直線でフィッティングしたものを表す．

4.3 本章のまとめ

本章では、水/メタン界面付近でのメタンハイドレートの結晶成長メカニズムについて MD シミュレーションを用いて議論した。メタン分子が結晶に取り込まれるとその動きが制限されることより、メタン分子の動きに注目して結晶成長過程を解析した。その結果、結晶核上に形成されたケージ中のメタン分子は、そのケージ内に安定に存在し続けることがわかった。よって、結晶成長過程は結晶核にメタン分子が吸着し、その周りにケージ構造が形成されることで進行することが示された。また、水/メタン界面が結晶成長過程に与える影響を調べるため、界面付近と界面から離れた場所での成長速度を比較した。その結果、界面付近での成長速度の方が速く、これは界面付近の方がメタン相からメタン分子が供給されやすいことに起因することがわかった。これより、結晶成長は界面に沿う方向に進行しやすいことが示された。以上の結果は実験による研究でも示されており、本研究によってそのメカニズムを分子論的に説明することができた。今後は、より大きな計算系で同様の解析を行ったり、結晶面による成長速度の違いを検証することで、結晶成長メカニズムに関するさらなる理解が期待される。

第 5 章

メタンハイドレートの三相平衡状態

本章では、MD シミュレーションを用いたメタンハイドレートの三相平衡状態の解析について記す。本研究では、水/メタン/メタンハイドレート三相共存系において NVT (等温・等積)MD シミュレーションを行い、メタンハイドレートの崩壊及び成長過程を観測した。MD シミュレーション中にハイドレートの崩壊あるいは成長が起きると系内の圧力が変化する。そしてハイドレートの相変化が止まり、圧力が一定になったとき、その温度・圧力が三相平衡条件にあたる。本研究では $T = 285, 290, 295, 300$ K において平衡条件を求め、 NPT (等温・等圧)MD シミュレーションやモンテカルロシミュレーションによる先行研究結果と比較した。特に、計算時間の長さ、計算系の大きさ、圧力の計算方法、Lennard-Jones 相互作用の計算方法に注目し、それらが平衡条件の計算にどのような影響を与えるかを議論した。(本論文ではこれまで圧力を MPa 表記してきたが、本章では bar 表記 (1 bar = 0.1 MPa) を採用する。その理由は、圧力の計算及び先行研究の比較が本章にて重要となるが、多くの先行研究では bar 表記が用いられているためである。)

5.1 シミュレーション条件

水/メタン/メタンハイドレート共存系を用意し、 $T = 285, 290, 295, 300$ K において NVT MD シミュレーションを行った。各温度において初期圧力を変えながらシミュレーションを行い、メタンハイドレート相が崩壊あるいは成長する過程を観測した。メタンハイドレート相が崩壊も成長しないときの圧力を平衡圧力とし、それぞれの温度についてこれを求めた。 $t = 0$ ns における計算系のスナップショットを図 5.1 に示す。図 5.1 中の赤色の線は水分子、緑色の球はメタン分子を表す。メタンハイドレート相は単位格子 (一辺 1.203 nm) を $3 \times 3 \times 4$ で並べたものであり、ケージ占有率は 100 % とした。水相内の水分子数は 1656、メタン相内のメタン分子数は 576 とし、水分子モデルには TIP4P/Ice [84] を、メタン分子モデルには OPLS-UA [112] を用いた。各初期温度・圧力条件における計算系は以下の手順で用意した。まずメタンハイドレート相の平衡化計算として NPT シミュレーションを 0.2 ns 行った。続いて水相、メタン相についても NVT シミュレーションを 0.2 ns 行い、各相を結合させた。最後に、結合させた系

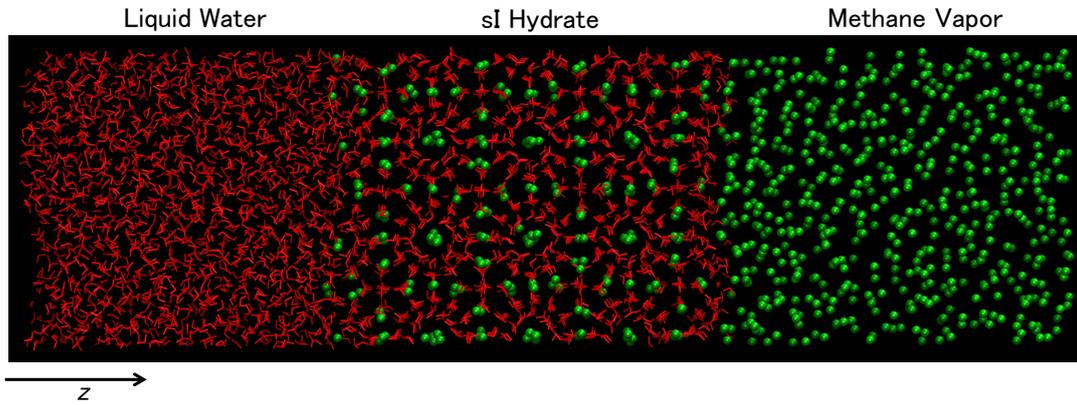


図 5.1 $t = 0$ ns における水/メタン/メタンハイドレート系のスナップショット．赤色と線は水分子を，緑色の球はメタン分子を表す．

において 0.1 ns の NVT シミュレーションを行った．計算には GROMACS 4.5 [122] を用い，その他の計算条件は表 5.1 のようにした．

表 5.1 計算条件

数値積分法	Leap-Frog 法
境界条件	3次元周期境界条件
時間刻み dt	0.002 ps
一定条件	NVT
温度制御法	Nosé-Hoover 法
拘束動力学	SHAKE 法
クーロン相互作用	Particle Mesh Ewald 法

5.2 三相平衡条件の解析

5.2.1 平衡圧力の算出

$T = 300$ K において初期圧力 (P_0) の異なる MD シミュレーションを 5 つ行い、各シミュレーション中でのメタンハイドレートの相変化 (崩壊あるいは成長) に伴うポテンシャルエネルギー及び圧力の変化を計測した。図 5.2 に異なる P_0 で行ったシミュレーションのスナップショットを示す。図 5.2(a) は、 $P_0 = 640$ bar で行ったシミュレーションの $t = 1500$ ns におけるスナップショットである。図 5.1 と比較すると、メタンハイドレート相が崩壊したことがわかる。系内の圧力はメタンハイドレートの崩壊に伴って 834 bar まで上昇した。一方、図 5.2(b) は $P_0 = 1584$ bar で行ったシミュレーションの $t = 3000$ ns におけるスナップショットを表す。今度はメタンハイドレート相が成長したことがわかる。系内の圧力はメタンハイドレートの成長に伴って 1109 bar まで下降した。最後に、図 5.2(c) は、 $P_0 = 999$ bar で行ったシミュレーションの $t = 2500$ ns におけるスナップショットである。メタンハイドレート相は崩壊も成長もせず元々の大きさを維持し続けた (分子レベルで見ると僅かな崩壊や成長は起きている)。この時の圧力は 989 bar であり、初期圧力より僅かに低い値となっているが、これは揺らぎの範囲内であると考えられる。よって、 $T = 300$ K におけるメタンハイドレートの三相平衡圧力は、999 bar 付近であると予測される。しかしここで注意が必要なのは、 $P_0 = 999$ bar から僅かにずらした初期圧力を設定して同様のシミュレーションを流しても、メタンハイドレート相は崩壊も成長もせず一定の圧力を示す可能性がある。これは、MD シミュレーションにおいて得られる熱力学的物性値は一定の揺らぎをもつことに関連するが、その幅について厳密に議論することは難しい。また系が平衡状態に達したとしても、それによる圧力の変化は非常に小さいため一定値に見えるかもしれない。ここで、図 5.3 に $T = 300$ K における 5 つのシミュレーションで得られたポテンシャルエネルギーと圧力の時間変化の様子を示す。図 5.3(a), (b) における各色は同じシミュレーションから得られたことを表す。この図中の赤色、紫色の線は、それぞれメタンハイドレート相の緩やかな崩壊及び成長を示している。緑色の線は平衡状態付近を表している (図 5.2(c) で示されたものがこれにあたる) と考えられるが、赤色、紫色の線も平衡状態に近づくとつれてその変化が非常に遅くなっており、短い時間区間で見てみると一定に見えてしまう。これより、MD シミュレーションで扱える計算時間の中では平衡状態を厳密に定義するのが難しいことがよくわかる。そこで本研究では、平衡圧力は図 5.3(b) における赤色の線と紫色の線の最後の部分で示された圧力の間が存在すると考えることにした。具体的には、赤色の線と紫色の線で示された圧力の最後の 100 ns における平均値を計算し、それらの中間値を平衡圧力と定義した。その結果、 $T = 300$ K における平衡圧力は 1068 bar となった。

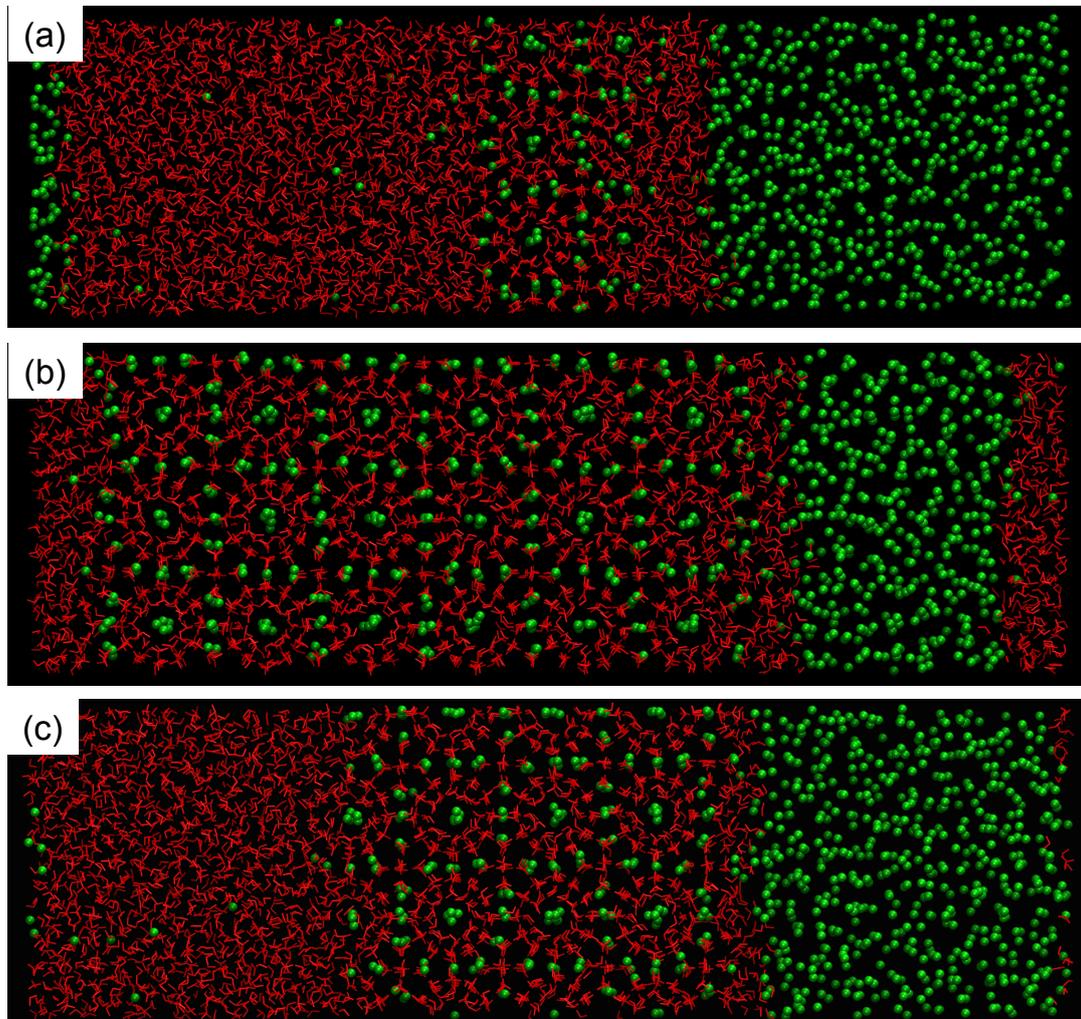


図 5.2 $T = 300 \text{ K}$ における MD トラジェクトリーのスナップショット: (a) ハイドレートの崩壊が起きた場合の系の様子 (初期圧力 $P_0 = 640 \text{ bar}$, 現在 ($t = 1500 \text{ ns}$) の圧力 $P_c = 834 \text{ bar}$), (b) ハイドレートの成長が起きた場合の系の様子 (初期圧力 $P_0 = 1584 \text{ bar}$, 現在 ($t = 3000 \text{ ns}$) の圧力 $P_c = 1109 \text{ bar}$), (c) ハイドレートの崩壊あるいは成長が起こらなかった場合の系の様子 (初期圧力 $P_0 = 999 \text{ bar}$, 現在 ($t = 2500 \text{ ns}$) の圧力 $P_c = 989 \text{ bar}$)

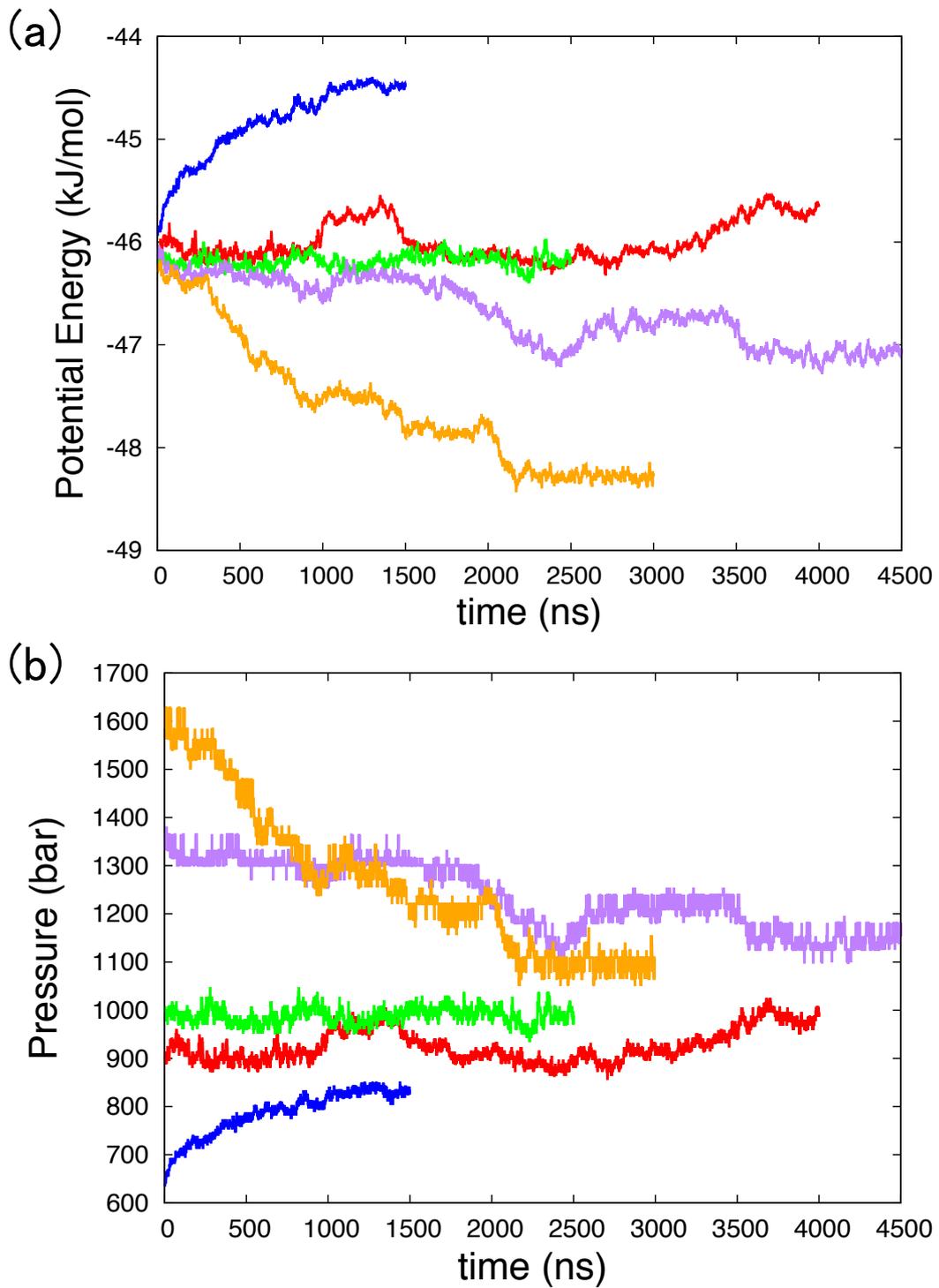


図 5.3 $T = 300$ K における, (a) ポテンシャルエネルギーと (b) 圧力の時間発展. 図 (a), (b) における各色は同じシミュレーションから得られたことを表す.

$T = 300$ K において行った NVT シミュレーションと同様のものを, $T = 285, 290, 295$ K においても行い, 各温度での三相平衡圧力を求めた. 図 5.4 に $T = 285$ K におけるシミュレーションで得られたポテンシャルエネルギー及び圧力の時間変化を示す. 図 5.4(b) を見てもわかるように, 低圧領域ではハイドレートの相変化に伴う系内の圧力変化が比較的小さくなることが示された. 一方, ポテンシャルエネルギーの変化は図 5.4(a) のようにはっきりと表れている. これは, メタン相内の密度変化が低圧領域では小さいことを意味する. 本研究では, 系内の分子数は一定に保たれているため, 低圧領域でシミュレーションを行う場合はメタン相の体積が非常に大きくなる. よって, ハイドレートの相変化に伴うメタン分子数の変化が, メタン相の密度変化に与える影響は小さくなってしまふ. これが低圧領域での圧力変化が小さくなった原因である. したがって, 低圧領域 (~ 300 bar) で相平衡条件を探索する場合は, ポテンシャルエネルギーの振る舞いにまず注目して相変化が起きているかを判断する必要があるといえる. 図 5.4 より, 紫色の線で示されたシミュレーションでは, 三相が一定の大きさを保ち, 平衡に近い状態になっていることがわかる. よって, $T = 285$ K における平衡圧力は, 図 5.4(b) 中の緑色と黄色の線の間には存在すると考えられる. $T = 300$ K のときと同様の方法で求めた平衡圧力は, 266 bar となった.

図 5.5 に, 本研究で得られた相図を示す. 図中の赤色の点が本研究で得られた三相平衡条件であり, その他の点が実験及びシミュレーションで過去に得られた相平衡条件である (各色については図中説明を参照). 本研究で得られた相平衡圧力は, どの先行研究で得られたものよりも高い値を示した. これには様々な理由が考えられるが, 次節にて詳細な考察を述べる.

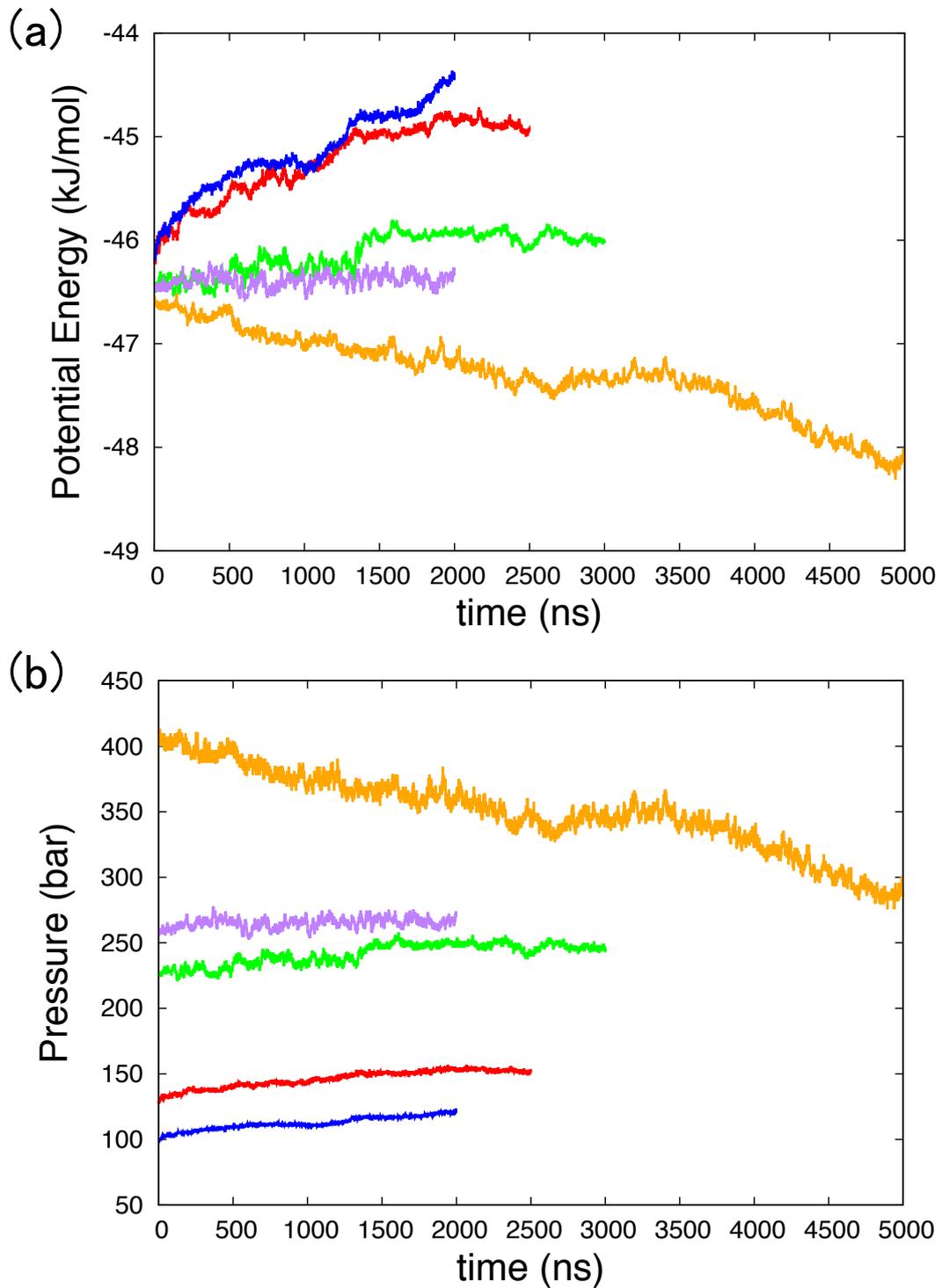


図 5.4 $T = 285$ K における, (a) ポテンシャルエネルギーと (b) 圧力の時間発展. 図 (a), (b) における各色は同じシミュレーションから得られたことを表す.

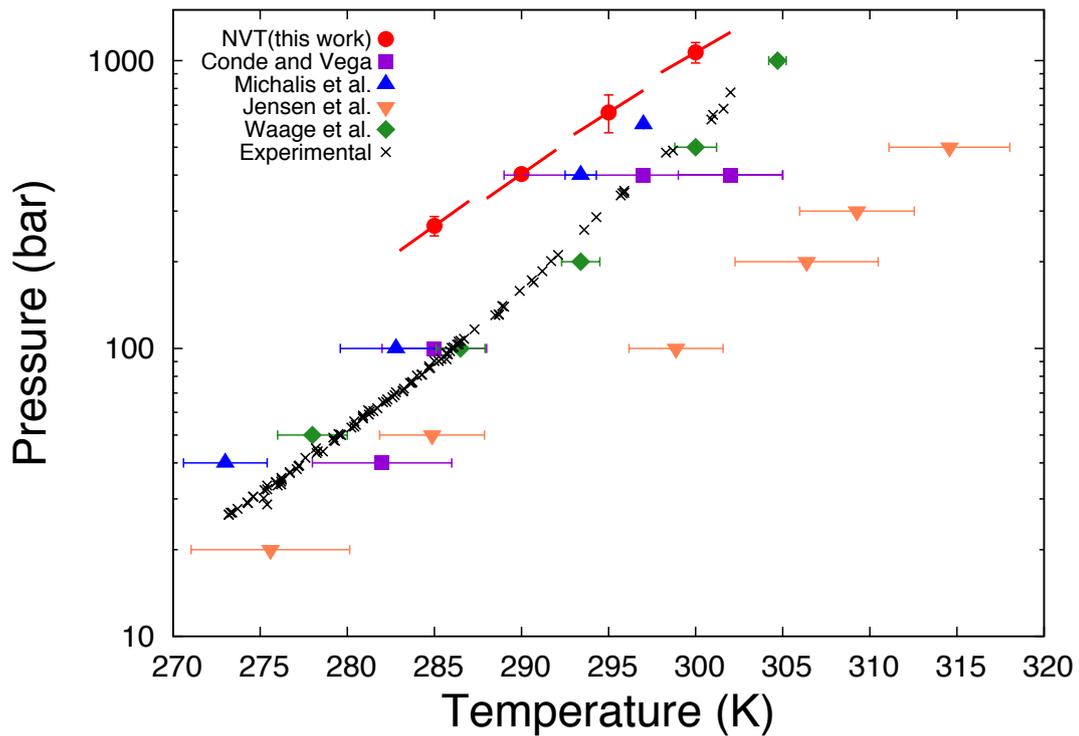


図 5.5 メタンハイドレートの三相平衡条件．赤色の点が本研究によって得られた平衡条件を表す．また，黒色の点は実験 [1] から，その他の色の点は分子シミュレーション [83,85,87,88] から得られた平衡条件を表す．全てのシミュレーションは同一の水分子モデル (TIP4P/Ice [84]) を用いている．Conde と Vega (紫色)，Michalis ら (青色) は *NPT* MD シミュレーションを，Jensen ら (オレンジ)，Waage ら (緑色) はモンテカルロシミュレーションによる熱力学積分法を用いた．

5.2.2 先行研究との比較

図 5.5 にて示したように、本研究で得られた相平衡圧力は、過去の実験及びシミュレーションで得られたものよりも高い値を示した。ここでは、まず相図を得るための本研究での解析手法の妥当性について述べる。次に、シミュレーションによる先行研究との比較を行い、結果の違いが生じた理由を明らかにする。

本研究では NVT シミュレーションを用いて三相平衡条件を算出したが、その際に厳密な平衡状態を定義することが難しいことを述べた。例えば、 $T = 300$ K における平衡圧力を求める場合は、図 5.3(b) 中の赤色の線と紫色の線の間平衡圧力が存在すると考えたが、この方法で求められた各温度での平衡圧力の妥当性については議論する必要がある。これを確かめるには、相平衡線の傾きを各平衡点上で求めればよい。各平衡点が正しく求められていれば、各点での傾きが滑らかに接続されるはずである。相平衡線の傾きを求める際は、以下に記す Clapeyron の式がよく用いられる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{1}{P} \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (5.1)$$

ここで、 ΔH 及び ΔV は、それぞれハイドレートの相変化に伴うエンタルピー変化及び体積変化を表す。ここで、Clapeyron の式を簡略化した (水相とハイドレート相のモル体積を等しいとみなした) Clausius-Clapeyron の式は、高圧域で ΔH を正しく求められないことが指摘されているので、本解析には適用できないことを注記する [126]。 ΔH と ΔV は、ある温度・圧力条件下で水相、メタン相、メタンハイドレート相のそれぞれについて独立な NPT MD シミュレーションを行うことで求めることができる [81]。本研究では、5000 分子で構成される水相及びメタン相、単格格子を $3 \times 3 \times 4$ で並べたハイドレート相を用意し、それぞれの相について NPT シミュレーションを行った。その際の温度・圧力条件は、図 5.5 に示された 4 つの相平衡点 (赤色) である。これらのシミュレーションから ΔH と ΔV を直接求め、式 5.1 より各相平衡点での傾き ($d \ln P / dT$) を求めた。各条件下で得られた ΔH と、先行研究との ΔH の平均値の比較を、表 5.2 及び表 5.3 にそれぞれ示す。温度・圧力に対する ΔH の依存性は小さく、この傾向は分子シミュレーションによる先行研究の結果と一致した [81, 87]。(今回の計算ではハイドレー

表 5.2 各平衡点上で求めた ΔH 。

Temperature (K)	Pressure (bar)	ΔH (kJ/mol CH ₄)
285	266	47.25
290	403	47.59
295	660	48.23
300	1068	48.98

表 5.3 ΔH の平均値に関する先行研究との比較．Waage ら [87] はモンテカルロシミュレーションによる熱力学積分法から，Hu ら [81] は本研究と同様の MD シミュレーションと実験から，Gupta ら [126] は実験からこれらを求めた．

This study	Waage <i>et al.</i>	Hu <i>et al.</i> (Exp.)	(Sim.)	Gupta <i>et al.</i>
48.01	43.70	55.38	48.20	54.44

表 5.4 図 5.5 における相平衡線の傾き

Temperature (K)	Pressure (bar)	Slope	Intercept
285	266	0.09944	-22.76
290	403	0.09736	-22.23
295	660	0.08848	-19.61
300	1068	0.08066	-17.22

ト相のケージ占有率を 100 % としたが，厳密に ΔH (及び ΔV) の計算を行うにはケージ占有率も考慮する必要があるだろう。) 一方で， ΔH の平均値は実験による先行研究の結果よりも 12 ~ 15 % 小さな値となった．この実験値との違いは本研究で用いた水分子モデルの TIP4P/Ice に由来していると考えられ，同モデルを用いた氷の ΔH も同様にずれることが報告されている [84]．以上の計算から得られた相平衡線の傾きを，表 5.4 及び図 5.5 上の赤色の線で示した．これらを見ると相平衡線は滑らかに繋がっており，*NVT* シミュレーションで得られるはずの相平衡条件は正しく求められていたと考えられる．しかし表 5.4 を見ると，相平衡線の傾きは厳密には温度・圧力の上昇に伴って僅かに減少している．これは，今回の MD シミュレーションで求められた ΔH の温度・圧力依存性が小さいことに起因していると考えられる．

NVT シミュレーションを用いた場合の相平衡条件が正しく求められていたとすると，先行研究との結果の違いはシミュレーション方法の違いに由来しているはずである．まずは Conde と Vega [83]，Michalis ら [88] によって *NPT* MD シミュレーション (同一の分子モデルを使用) で求められた結果との比較を行う．図 5.5 より，Conde と Vega は実験値に近い相平衡条件の算出に成功していることがわかる．一方，Michalis らは実験値より高い平衡圧力を示している．本研究で得られた平衡圧力も Michalis らと同様に実験値より高い値となったが，本研究と Michalis らの研究で共通しているのは，マイクロ秒オーダーの長いシミュレーションを用いたことである．よって，長い計算時間を用いると実験よりも高い平衡圧力が得られやすいと考えられる．これに関連して，Michalis らはハイドレートの相変化における確率論的振る舞いについて指摘している．MD シミュレーションにおいて，系が平衡状態に達したとしてもハイドレート相の部分的な崩壊や成長は揺らぎの範囲内で起こり得る．よって，ある時点ではハイドレート相が崩壊していてもその後成長して元の大きさに戻ることも考えられ，崩壊の時点しか観測していなかった場合は相平衡条件ではないという誤判定を引き起こしてしまう．Michalis らはこれ

を避けるために十分に長いシミュレーション (マイクロ秒オーダー) を行った。Conde と Vega は数百ナノ秒オーダーの計算しかしておらず、相平衡条件の誤判定が起きている可能性があり、彼らのシミュレーションが (実験値と良く一致しているという意味で) 最も良い方法であるかどうかは議論の余地がある。ハイドレートの相変化における確率論的振る舞いは、計算時間だけでなく計算系の大きさにも影響を受ける。一般的に、小さな系を用いると物理量の揺らぎは大きくなる。これを確認するため、単一格子を $2 \times 2 \times 2$ で並べたハイドレート相を含む三相共存系で、 $T = 300 \text{ K}$ において MD シミュレーションを行ったところ、圧力は 300 bar ぐらいの幅で揺らいだ。本研究で用いた計算系はこの 7 倍程度の大きさであり、圧力の揺らぎは数十 bar 程度におさまった。系の大きさが小さすぎると、系の不安定性から誤った相平衡条件を算出してしまふことがあり得る。以上より、計算時間及び系の大きさは十分大きくする必要はあるといえる。

三相共存系におけるシミュレーションでは、計算系の大きさは様々なところに影響する。まず、三相共存系におけるメタンハイドレートの成長過程についてふれる。Conde と Vega, Michalis らは、 NPT MD シミュレーションを用いて三相共存系におけるメタンハイドレートの成長を観測し、その過程は 2 つの異なる段階を踏むことが確認された。まず最初の段階はいわゆる“普通の”成長過程であり、メタン分子がメタン相から水相に移動し、やがてハイドレート相上に吸着することで成長が起こるといえるものである。この成長過程は前章で述べた解析でも確認された。次の段階は、水相内にメタンの気泡が形成されることに起因する速い成長過程である。前段階の成長でメタン相内のメタン分子がある程度消費されると、メタン相は表面積を小さくするために球状あるいは円柱状の気泡に形を変える。この気泡は水相内に局所的な過飽和状態を作り出し、結晶成長を加速させる。Conde と Vega は、この気泡形成は相平衡条件の探索に影響を与えないと報告しているが、それとは対照的に Michalis らは気泡形成の影響を指摘している。Michalis らは $T = 300 \text{ K}$, $P = 400 \text{ bar}$ におけるシミュレーションでメタンハイドレートが崩壊することを確認したが、Conde と Vega らの同条件におけるシミュレーションでは結晶成長が観測された。この結晶成長は気泡が作り出した過飽和状態に起因するものであった。よって、三相平衡条件を探索する上で計算系を構成する各相の状態は重要であり、特に気泡の形成は避けるべきである。上記した先行研究では、メタン相内のメタン分子数は 64 ~ 128 と小さかったため気泡が形成されやすかった。そこで、本研究ではメタン分子数を 576 と十分に大きくした。その結果、全てのシミュレーションで気泡の形成は確認されなかった。

また NVT シミュレーションを用いた本手法の特徴としては、系内の圧力がシミュレーション中に変化することが挙げられる。これは、上述の NPT シミュレーションを用いた手法よりも少ないシミュレーション数で平衡条件を見つけられることを意味する。 NPT シミュレーションでは、系の温度と圧力を一定に制御するため、ある温度における平衡圧力を見つけるためには、設定圧力を変えながらたくさんのシミュレーションを行う必要がある。一方、 NVT シミュレーションでは系内の圧力が計算中に変化するため、比較的少ないシミュレーションで平衡圧力を見つけられる可能性がある。ハイドレート系でのシミュレーションは非常に計算コストが高いため、この恩恵は大きい。しかし、この NVT シミュレーションの利点を活かすためには、計算系の大きさに注意しなければならない。まず、計算系が小さすぎるとメタンハイドレート相

が簡単に崩壊あるいは成長しきってしまい、三相平衡状態を見つけることができない。その場合は、系の初期圧力を変えて別のシミュレーションを行わなければならない。NPT シミュレーションを用いる場合と同様に多数のシミュレーションが必要となってしまう。よって、十分に大きな計算系を用意することが望ましいが、系を大きくする場合も一点注意することがある。系の大きさが十分に大きい場合、メタンハイドレート相の相変化に伴って系内の圧力は大きく変動するはずである。しかし図 5.1 を見てもわかる通り、メタンハイドレート相の界面に沿った方向の格子サイズは固定されているため、圧力変化が大きい場合は格子サイズの不整合が大きくなってしまふ。よって、大きな計算系を用いる場合も適当な格子サイズで図 5.3 中の緑色の線で表されたようなシミュレーションを行い、平衡状態がその辺りに存在することを確認する必要がある。

本研究で用いた NVT シミュレーションと、先行研究で用いられた NPT シミュレーションの最も大きな違いは、圧力の制御を行うか否かにある。そこで圧力計算の方法が相平衡条件の予測に与える影響について考察することにする。NPT シミュレーションでは全方向の圧力をそれぞれ制御することが可能である。この手法の最大の利点は、ハイドレート相の格子サイズが、設定された熱力学的条件下の適切な大きさに調整されることにある。前節で述べたように、NVT シミュレーションでは計算系のサイズが一定であるためそれができない。しかし、NPT シミュレーションは全方向の圧力を一定値にしてしまうため、各相間の界面が圧力に与える影響をキャンセルしてしまうという欠点がある。通常、系内に界面張力がはたらいている場合、圧力の界面に平行な成分は垂直な成分に比べて低い値となる [127, 128]。よって、全方向の圧力を同一の値で制御するのは問題がある。本研究では圧力に対する界面張力の効果を除くために、メタン相内の界面から離れた部分 (バルク領域) において圧力を計算した。相平衡状態になった場合は各相のバルク領域における圧力は同じになるはずなので、そのときのメタン相の圧力は平衡圧力を表していることになる。メタン相の代わりに水相及びメタンハイドレート相の圧力を用いても問題ないが、水相の圧力を求める際は水相内のメタン分子の溶解を考慮する必要があり、ハイドレート相は固体であるが故に圧力の計算が容易ではない。よって本研究ではメタン相の圧力を用いた。とはいえ計算系内のメタン相バルク領域のみの圧力を直接計算するのは難しいため、以下の方法を用いてメタン相バルク領域における圧力を求めた。まず、NVT シミュレーション中のメタン相バルク領域のメタン分子の数密度を 1 ns おきに計算した。次に、ある時刻での数密度と同一の数密度をもつ大きなメタン単相系 (分子数 5000) を用意し、NVT シミュレーションを行って圧力を求めた。これより、メタン分子の数密度と圧力の関係が求まるので、それを基に三相共存系におけるメタン相バルク領域の圧力を計算した。図 5.6 に各温度でのメタン分子の数密度と圧力の関係を示す。図中フィッティングカーブは状態方程式を用いて求めた。図 5.3 中の緑色の線で示されたシミュレーションにおける、メタン相バルク領域の圧力 P_{met} の時間変化を図 5.7 に示す。同図に、系内全圧の界面に垂直な成分 P_{zz} と系内全圧 P_{all} も示した。 P_{met} と P_{zz} を比較すると、 P_{met} の方が僅かに高い値を示している。本来 P_{zz} には界面張力の影響が及ばないため、両者は一致するはずである。この僅かな差異は、 P_{zz} を求める際にハイドレート相の圧力が厳密に求められていなかったことに起因すると考えられる。一方、 P_{met} と P_{all} を比べると、100 bar 程度の大きな差異が確認された。これは界面張力の影響であると考え

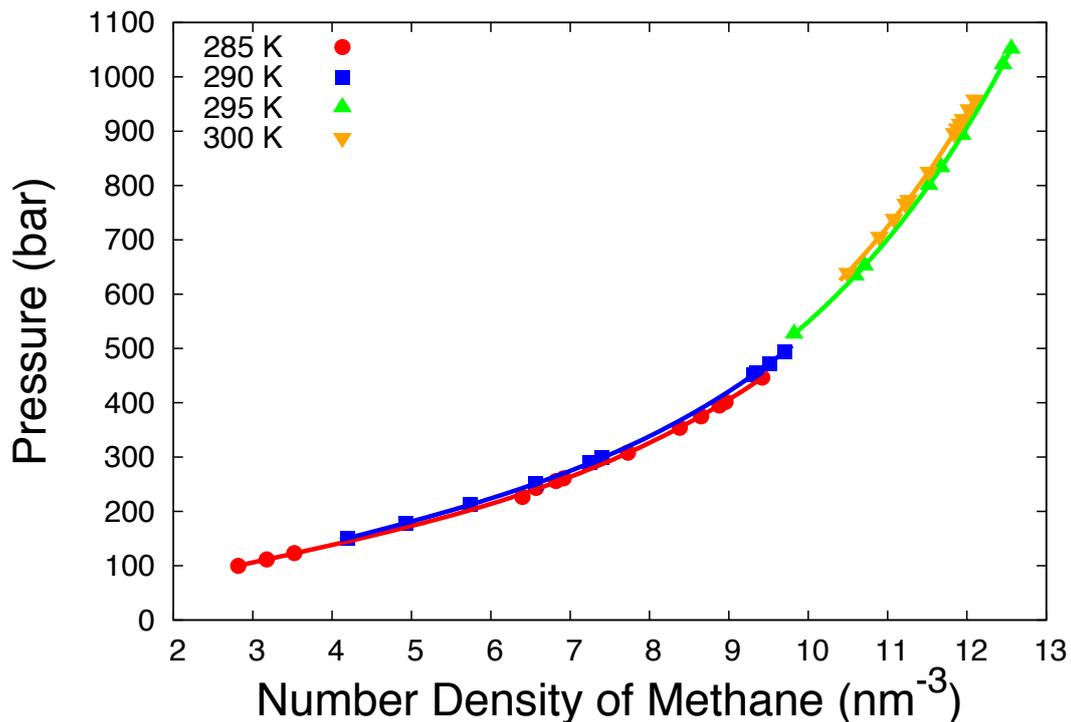


図 5.6 各温度でのメタン分子の数密度と圧力の関係．フィッティングカーブは状態方程式を用いて求めた．

られる．よって，本研究で得られた平衡圧力が先行研究の値より高くなった要因の一つは，界面張力の圧力への影響を除外したことにあるといえる．MD シミュレーションのようなナノスケールの系で圧力制御を行う場合は，界面に垂直な方向のみを制御するのが望ましいだろう．

次に，図 5.5 に示した Jensen ら [85] と Waage ら [87] が求めた三相平衡条件との比較を行う．両研究グループは，モンテカルロシミュレーションによる熱力学積分法を用いて平衡条件を求めた．Jensen らが求めた相平衡圧力は，本研究や他の先行研究と比べて非常に低い値となった．一方，Waage らは Jensen らの手法におけるメタン相のフガシティー計算に重大な問題があることを指摘し，それらを改善した同様の手法で実験値と非常に近い相平衡条件を算出することに成功した．Waage らは Michalis らの MD シミュレーションの結果が実験値からずれてしまっているのは tail corrections の影響によるものであると指摘している．実は Michalis らも同様の議論を行っており，tail corrections を適用するかどうかで，気相の密度計算において 5 ~ 10 % の違いが生じることを報告している [88]．ここで tail corrections とは，Lennard-Jones 相互作用のカットオフ距離よりも遠くの相互作用を補正する手法であり，非等方的で不均一な系では適用することができない．つまり，本研究で用いたような三相共存系では tail corrections を適用することはできないということになる．一方，Waage らが用いた計算手法では，各相を切り離して独立なシミュレーションを行うため，tail corrections を適用することが可能となる．

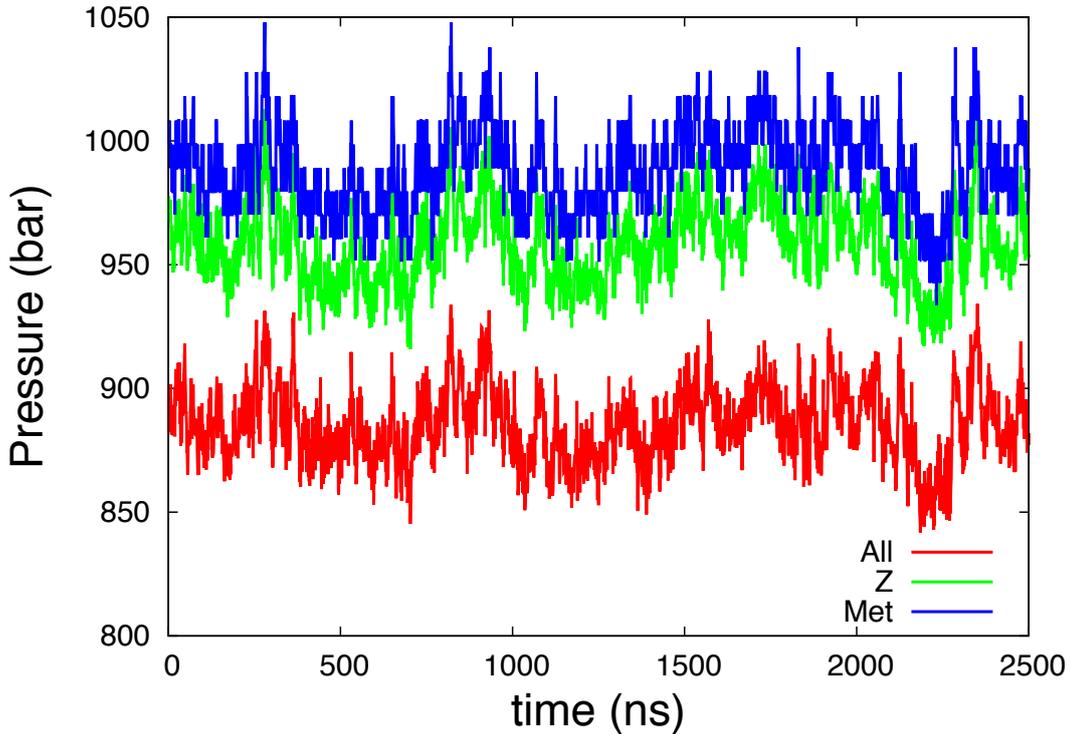


図 5.7 $T = 300$ K のある MD トラジェクトリーにおいて異なる計算方法で求めた圧力の時間発展．赤色の線は系内の全圧を，緑色の線は全圧の z 成分を，青色の線はメタン相バルク領域での圧力を示す．

一般的に，tail corrections を適用すると，適用しない場合と比べて圧力が低く見積もられることがわかっている．Lennard-Jones 系において tail corrections による圧力の補正は以下の式によって行われる [129]．

$$P_{\text{tail}} = \frac{16\pi N^2}{3V^2} \epsilon \sigma^3 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{r_c}{\sigma} \right)^{-9} - \left(\frac{r_c}{\sigma} \right)^{-3} \right] \quad (5.2)$$

ここで， N 及び V は系内の分子数，系の体積をそれぞれ表す． ϵ 及び σ は Lennard-Jones パラメータであり， r_c はカットオフ距離である．tail corrections の影響を確かめるため，仮に本研究で用いた計算系のメタン相に tail corrections が適用できたとして，図 5.3 中の緑色の線で示されたシミュレーションにおける P_{tail} を計算してみた．このシミュレーションの $t = 1$ ns におけるメタン相バルク領域の圧力は， $P_{\text{met}} = 999$ bar であり，このときの P_{tail} は，上式より $P_{\text{tail}} = -138$ bar となる．ここで各種パラメータは， $N = 333$ ， $V = 27.18 \text{ nm}^3$ ， $r_c = 1.0 \text{ nm}$ ， ϵ 及び σ は OPLS-UA [112] の値とした．以上より，本研究で求められた平衡圧力が Waage らの結果より高い値となった理由の一つとして，tail corrections の影響があることが確認された．これは三相共存系を用いた MD シミュレーションにおいて Lennard-Jones 相互作用が正しく求められていないことを意味しているため，精度改善のためにはより大きな計算系を用意し，十分

なカットオフ距離を設定する必要があると考えられる。Waage らの手法は、界面張力の効果及びカットオフ距離の効果を除くことができ、実験値とも良い一致を示しているため、メタンハイドレートの三相平衡条件を求めるのに有効であると考えられる。しかし、Waage らが用いたモンテカルロシミュレーションでは、三相共存系での分子のダイナミクスを観察することはできない。よって、相平衡条件に到達するまでの分子のダイナミクスについて解析が必要な場合 (inhibitor の効果等) には、本研究で用いたような MD シミュレーションが必要となるであろう。そういう観点では、MD シミュレーションを用いて相平衡条件を求める試みは重要であるといえる。

5.2.3 本章のまとめ

メタンハイドレートの三相平衡条件を求めるため、水、メタン、メタンハイドレートによって構成される三相共存系において *NVT* MD シミュレーションを行った。*NVT* シミュレーションでは、ハイドレートの崩壊あるいは成長によって系内の圧力が変化するため、同様の解析でよく用いられている *NPT* シミュレーションよりも少ない計算量で平衡条件を求めることが可能となる。また、三相共存系では各相で圧縮率が違うことと界面の存在により圧力制御が難しいが、*NVT* シミュレーションでは圧力制御を行わないためこれらを回避することができる。本研究では、285, 290, 295, 300 K においてハイドレートの崩壊及び成長のシミュレーションを行い、圧力とポテンシャルエネルギーの振る舞いから各温度での平衡圧力を予測した。その際、先行研究よりも比較的大きな計算系と長い計算時間を確保し、ハイドレート相がとり得る不安定な振る舞いが極力起きないようにした。

NVT MD シミュレーションによって得られた平衡圧力は、*NPT* MD シミュレーションを用いた先行研究の結果よりも高い値となった。この原因としては、本研究で用いた大きな計算系、長い計算時間の影響がまず考えられるが、圧力計算方法の違いも重要な原因の一つであると考えられる。先行研究のシミュレーションでは系全体の圧力を一律に制御しているため、界面張力の効果が無視されてしまっているという問題があった。しかし本研究では、界面張力の効果を除外するため、メタン相のバルク領域において圧力を算出した。その結果、求めた圧力は界面張力の効果を含めた系全体の圧力よりも高い値となった。よって、界面張力が圧力計算に与える影響は大きいと考えられる。一方、熱力学積分法を用いた先行研究では、各相を独立に扱っているため界面張力の影響はないが、この場合も本研究より低い平衡圧力が示されていた。これは、本研究で用いた三相共存系では tail corrections が適用できないことに起因しており、より大きなカットオフ距離を適用すれば結果の差異は小さくなると考えられる。

NVT シミュレーションを用いる利点は2つあると考えられる。1つ目は、*NPT* シミュレーションよりも少ない計算量で平衡条件を算出できることである。本研究では、手法の妥当性を評価するため多数のシミュレーションを行っているが、ハイドレート相の崩壊あるいは成長のみのシミュレーションを流せば、平衡条件の概算は可能である。2つ目は、圧力制御を行わないことである。今回用いた三相共存系における圧力計算では界面張力の効果が大きく影響しているこ

とがわかり，その中で圧力制御を行うことは困難であることが明らかになった．圧力制御を必要としない本手法は，界面を有する共存系のシミュレーションにおいて特に有用であり，メタンハイドレート系に限らず様々な共存系にも適用可能であると考えられる．しかし，本手法の結果を実験値に近づけるためには，分子モデルの選定やカットオフ距離の延長などの詳しい検証を行う必要があるだろう．

第6章

結論

本研究では、メタンハイドレートの核生成、結晶成長、及び三相平衡状態について分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて解析を行った。各解析の結果、以下の結論を得た。

- 核生成の解析

メタンハイドレートの核生成 MD シミュレーションに Mean First-Passage Time 法及び Survival Probability 法を適用し、核生成速度及び臨界核サイズを求めた。両手法によって求めた核生成速度は共に良く一致し、先行研究とも良く一致した。一方、臨界核サイズについては先行研究よりも大きな値が得られた。これは本モデルに用いられている近似に起因すると考えられが、およその臨界核サイズを概算するには十分な精度であると考えられる。以上の手法は、アルゴンの液滴生成などの比較的単純な過程においてその有用性が示されてきたが、本研究によって、メタンハイドレートの核生成という複雑な過程にも適用可能であることがわかった。つまり、メタンハイドレートの複雑な核生成過程も単純な理論モデルで解釈することがある程度可能であることが示せたことになる。これを足がかりに、本手法で説明が不十分であった点について重点的に解析すれば、さらなる理論の発展に期待できると考えられる。また本手法の大きな利点は、解析の計算コストが非常に小さいことであり、メタンハイドレート以外のハイドレートに関しても同様の解析を行う際にも計算コスト削減に役立つであろう。

- 結晶成長の解析

水/メタン界面付近でのメタンハイドレートの結晶成長 MD シミュレーションを行い、結晶成長メカニズムの解析を行った。メタン分子がハイドレートのケージに取り込まれるとその挙動が制限されることに注目し、そこから結晶成長過程を解析した。その結果、結晶成長過程はメタン分子が結晶核上に吸着し、その周りにケージ構造が形成されることで進行することがわかった。また、界面付近の結晶成長速度が他の場所に比べて速いことを明らかにし、界面に沿う方向へ成長が進行していくという実験的事実に分子論な解釈を与えることに成功した。

- 三相平衡状態の解析

水/メタン/メタンハイドレート共存系において温度・体積一定 (*NVT*)MD シミュレーションを行い、三相平衡条件を求めた。ハイドレートの崩壊あるいは成長に伴う系内の圧力及びポテンシャルエネルギーの変化を観測し、ある温度での平衡圧力を求めることに成功した。本研究で得られた平衡圧力は、先行研究で温度・圧力一定 (*NPT*)MD シミュレーションで求められたものよりも高い値となった。この結果の違いは、本研究では先行研究と比較して長い計算時間、大きな計算系を用いたこと、界面張力の効果を考慮した圧力計算を行ったことに起因していると考えられる。特に、*NPT* シミュレーションでは界面張力の効果を無視して圧力制御を行っていることより、圧力計算方法の違いが最も影響したのではないかと考えられる。また、熱力学積分法を用いた先行研究結果との比較においても本研究の平衡圧力の方が高い値となっていた。熱力学積分法では界面張力の影響を受けずに圧力計算をできるため、本研究の結果と近い値となっても良いはずであるが、結果の違いは tail corrections の影響に起因したものと考えられる。三相共存系における MD シミュレーションでは、tail corrections が適用できず、カットオフ距離以降の Lennard-Jones 相互作用を無視することになってしまう。計算精度を向上させるには、十分に長いカットオフ距離を用いる必要があるだろう。本研究で注目した *NVT* シミュレーションによる相平衡条件探索方法には、2 つの大きな利点がある。1 つ目は、*NPT* シミュレーションを用いる方法よりも少ない計算量で相平衡条件を見積もれることである。*NVT* シミュレーションでは計算中に圧力が自動的に変化することで、*NPT* シミュレーションよりも早く相平衡条件を見つけることが可能となる。2 つ目は、圧力制御を行わないことである。複数の相が共存する系では、界面張力の効果等を考慮しながら圧力制御を行うのが難しい。しかし、*NVT* シミュレーションではそれを回避することができ、本研究で行ったように気相バルク領域の圧力を計算することで、系内の圧力を正しく評価することができる。本研究で用いた手法は、メタンハイドレート系に限らず様々な多相共存系において相平衡条件を求める際に有用であると考えられる。

本研究で MD シミュレーションによって得られた以上の成果は、メタンハイドレートの核生成、結晶成長メカニズムに関して分子論的な理解を与え、相平衡条件獲得手法の新たな可能性を示した。これらの結果、手法はいずれも基礎的なものであるが、今後も研究を広げていく際に役立つものであると考えている。MD シミュレーションを用いたハイドレートの生成過程に関する研究では、より大きな系や別の物質を添加した系にて同様の解析を行えば、ハイドレートの形状が生成過程に与える影響や、生成促進・阻害剤のはたらきについての議論も可能になるだろう。MD シミュレーションを用いた相平衡条件の解析については、さらに大きな系で Lennard-Jones 相互作用のカットオフ距離の影響を調べる等を行って、平衡条件の予測精度を高めることが必要である。*NVT* シミュレーションを用いた本研究の手法により、様々なハイドレートについて平衡条件予測、並びに平衡条件をずらすような物質の研究が促進することを期待する。

謝辞

学部，大学院を通じて多くの方にお世話になりました。はじめに，指導教員の泰岡顕治教授には，学部4年の頃から6年間にわたり大変お世話になりました。本学位論文の審査にあたっては，副査の高野宏教授，大村亮教授，安藤景太専任講師に多くの時間を割いていただきました。また，深淵康二教授には泰岡教授の特別研究期間中にご指導いただきました。共同研究においては，Colorado School of Mines の Amadeu K. Sum 准教授，David T. Wu 教授，Brian C. Barnes 博士，本研究室の Donguk Suh 博士，高岩大輔博士，Paul E. Brumby 博士，平塚将起さんに大変お世話になりました。これまでの研究生活においては，秋元琢磨特任助教に多くの助言をいただきました。自身の研究を進めるにあたり，日本学術振興会特別研究員制度，科学研究費助成事業，文部科学省研究拠点形成費等補助金（博士課程教育リーディングプログラム）の助成を受けました。また，泰岡研究室の皆様には様々な場面で大変お世話になりました。最後に，両親には経済的な支援を行っていただきました。

全ての方のお名前をここに挙げることはできませんが，お世話になった全ての方に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] E.D. Sloan Jr and C. Koh. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. CRC Press, 2007.
- [2] E.D. Sloan. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*, Vol. 426, No. 6964, pp. 353–363, 2003.
- [3] M. von Stackelberg. Solid gas hydrates. *Naturwissenschaften*, Vol. 1, pp. 11–12, 1949.
- [4] E.D. Sloan Jr and F. Fleyfel. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice. *AIChE Journal*, Vol. 37, No. 9, pp. 1281–1292, 1991.
- [5] H. Davy. On a combination of oxymuriatic gas and oxygene gas. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. 101, pp. 155–162, 1811.
- [6] M. Faraday. On hydrate of chlorine. *The Quarterly Journal of Science, Literature, and the Arts*, Vol. 15, pp. 71–74, 1823.
- [7] E.G. Hammerschmidt. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 26, No. 8, pp. 851–855, 1934.
- [8] P. Englezos. Clathrate hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 32, No. 7, pp. 1251–1274, 1993.
- [9] J-S. Pic, J-M. Herri, and M. Cournil. Experimental influence of kinetic inhibitors on methane hydrate particle size distribution during batch crystallization in water. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 79, No. 3, pp. 374–383, 2001.
- [10] M.A. Kelland. History of the development of low dosage hydrate inhibitors. *Energy & Fuels*, Vol. 20, No. 3, pp. 825–847, 2006.
- [11] S.A. Bagherzadeh, S. Alavi, J.A. Ripmeester, and P. Englezos. Why ice-binding type i antifreeze protein acts as a gas hydrate crystal inhibitor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, No. 15, pp. 9984–9990, 2015.
- [12] J. Zhao, B. Wang, and A.K. Sum. Dynamics of hydrate formation and deposition under pseudo multiphase flow. *AIChE Journal*, 2017.
- [13] Y.F. Makogon. Detection of a pool of natural gas in a solid state. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, Vol. 196, pp. 203–206, 1971.
- [14] Y.F. Makogon. Natural gas hydrates—a promising source of energy. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Vol. 2, No. 1, pp. 49–59, 2010.

- [15] R. Boswell. Is gas hydrate energy within reach? *Science*, Vol. 325, No. 5943, pp. 957–958, 2009.
- [16] 松本良. 総説メタンハイドレート 海底下に氷状巨大炭素リザーバー発見のインパクト . *Journal of Geography (Chigaku Zasshi)*, Vol. 118, No. 1, pp. 7–42, 2009.
- [17] S. Nagakubo, T. Kobayashi, T. Fujii, and T. Inamori. Fusion of 3d seismic exploration and seafloor geochemical survey for methane hydrate exploration. *Exploration Geophysics*, Vol. 38, No. 1, pp. 37–43, 2007.
- [18] K. Yamamoto, T. Kanno, X-X. Wang, M. Tamaki, T. Fujii, S-S. Chee, X-W. Wang, V. Pimenov, and V. Shako. Thermal responses of a gas hydrate-bearing sediment to a depressurization operation. *RSC Advances*, Vol. 7, No. 10, pp. 5554–5577, 2017.
- [19] R. Ohmura and Y.H. Mori. Physical chemistry of clathrate hydrates-an overview and a state-of-the-art review of fundamental studies contributing to energy and environmental technology. *Thermal Science and Engineering*, Vol. 7, No. 2, pp. 35–58, 1999.
- [20] K. Fukazawa and H. Kato. 天然ガスハイドレート (ngh) ペレット用貯蔵設備の開発. *Mitsui Zosen Technical Review*, Vol. 203, , 2011.
- [21] T. Nakajima, S. Akatsu, R. Ohmura, S. Takeya, and Y.H. Mori. Molecular storage of ozone in a clathrate hydrate formed from an o₃+ o₂+ co₂ gas mixture. *Angewandte Chemie*, Vol. 123, No. 44, pp. 10524–10527, 2011.
- [22] Y. Song. New perspectives on potential hydrogen storage materials using high pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15, No. 35, pp. 14524–14547, 2013.
- [23] H.P. Veluswamy, A. Kumar, R. Kumar, and P. Linga. An innovative approach to enhance methane hydrate formation kinetics with leucine for energy storage application. *Applied Energy*, Vol. 188, pp. 190–199, 2017.
- [24] N. Dabrowski, C. Windmeier, and L.R. Oellrich. Purification of natural gases with high co₂ content using gas hydrates. *Energy & Fuels*, Vol. 23, No. 11, pp. 5603–5610, 2009.
- [25] A. Adeyemo, R. Kumar, P. Linga, J. Ripmeester, and P. Englezos. Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 4, No. 3, pp. 478–485, 2010.
- [26] S. Muromachi, K.A. Udachin, K. Shin, S. Alavi, I.L. Moudrakovski, R. Ohmura, and J.A. Ripmeester. Guest-induced symmetry lowering of an ionic clathrate material for carbon capture. *Chemical Communications*, Vol. 50, No. 78, pp. 11476–11479, 2014.
- [27] H. Ogoshi and S. Takao. Air-conditioning system using clathrate hydrate slurry. *JFE Technical Report*, Vol. 3, pp. 1–5, 2004.
- [28] K. Sato, H. Tokutomi, and R. Ohmura. Phase equilibrium of ionic semiclathrate hydrates formed with tetrabutylammonium bromide and tetrabutylammonium chloride.

- Fluid Phase Equilibria*, Vol. 337, pp. 115–118, 2013.
- [29] M. Darbouret, M. Cournil, and J-M. Herri. Rheological study of tbaab hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants. *International Journal of Refrigeration*, Vol. 28, No. 5, pp. 663–671, 2005.
- [30] P. Clain, A. Delahaye, L. Fournaison, N. Mayoufi, D. Dalmazzone, and W. Fürst. Rheological properties of tetra-n-butylphosphonium bromide hydrate slurry flow. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 193, pp. 112–122, 2012.
- [31] V.I. Kalikmanov. Classical nucleation theory. In *Nucleation theory*, pp. 17–41. Springer, 2013.
- [32] D. Reguera, J.M. Rubi, and A. Pérez-Madrid. Fokker–planck equations for nucleation processes revisited. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Vol. 259, No. 1, pp. 10–23, 1998.
- [33] R. Ohmura, M. Ogawa, K. Yasuoka, and Y. H. Mori. Statistical study of clathrate-hydrate nucleation in a water/hydrochlorofluorocarbon system: Search for the nature of the “memory effect”. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107, No. 22, pp. 5289–5293, 2003.
- [34] M.R. Walsh, C.A. Koh, E.D. Sloan, A. K. Sum, and D.T. Wu. Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth. *Science*, Vol. 326, No. 5956, pp. 1095–1098, 2009.
- [35] M.R. Walsh, J.D. Rainey, P.G. Lafond, D.H. Park, G.T. Beckham, M.D. Jones, K.H. Lee, C.A. Koh, E.D. Sloan, D.T. Wu, et al. The cages, dynamics, and structuring of incipient methane clathrate hydrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, No. 44, pp. 19951–19959, 2011.
- [36] L.C. Jacobson, W. Hujo, and V. Molinero. Nucleation pathways of clathrate hydrates: effect of guest size and solubility. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 114, No. 43, pp. 13796–13807, 2010.
- [37] L.C. Jacobson and V. Molinero. Can amorphous nuclei grow crystalline clathrates? the size and crystallinity of critical clathrate nuclei. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133, No. 16, pp. 6458–6463, 2011.
- [38] F. Jiménez-Ángeles and A. Firoozabadi. Nucleation of methane hydrates at moderate subcooling by molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, No. 21, pp. 11310–11318, 2014.
- [39] M. Matsumoto, A. Baba, and I. Ohmine. Topological building blocks of hydrogen bond network in water. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 127, p. 134504, 2007.
- [40] L.C. Jacobson, M. Matsumoto, and V. Molinero. Order parameters for the multistep crystallization of clathrate hydrates. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 135, p. 074501, 2011.

- [41] S.N. Chakraborty, E.M. Grzelak, B.C. Barnes, D.T. Wu, and A.K. Sum. Voronoi tessellation analysis of clathrate hydrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 37, pp. 20040–20046, 2012.
- [42] B.C. Barnes, G.T. Beckham, D.T. Wu, and A. K. Sum. Two-component order parameter for quantifying clathrate hydrate nucleation and growth. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 140, No. 16, p. 164506, 2014.
- [43] M.R. Walsh, G.T. Beckham, C.A. Koh, E.D. Sloan, D.T. Wu, and A.K. Sum. Methane hydrate nucleation rates from molecular dynamics simulations: Effects of aqueous methane concentration, interfacial curvature, and system size. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 43, pp. 21241–21248, 2011.
- [44] B.C. Barnes, B.C. Knott, G.T. Beckham, D.T. Wu, and A.K. Sum. Reaction coordinate of incipient methane clathrate hydrate nucleation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014.
- [45] K. Yasuoka and M. Matsumoto. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase. i. lennard-jones fluid. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 109, p. 8451, 1998.
- [46] T. Kinjo, K. Ohguchi, K. Yasuoka, and M. Matsumoto. Computer simulation of fluid phase change: vapor nucleation and bubble formation dynamics. *Computational Materials Science*, Vol. 14, No. 1, pp. 138–141, 1999.
- [47] P.R. ten Wolde and D. Frenkel. Computer simulation study of gas–liquid nucleation in a lennard-jones system. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 109, No. 22, pp. 9901–9918, 1998.
- [48] K. Yasuoka and X.C. Zeng. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase of lennard-jones. iii. effect of carrier gas pressure. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 126, No. 12, p. 124320, 2007.
- [49] H. Matsubara, T. Koishi, T. Ebisuzaki, and K. Yasuoka. Extended study of molecular dynamics simulation of homogeneous vapor-liquid nucleation of water. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 127, No. 21, p. 214507, 2007.
- [50] B.R. Novak, E.J. Maginn, and M.J. McCready. Comparison of heterogeneous and homogeneous bubble nucleation using molecular simulations. *Physical Review B*, Vol. 75, No. 8, p. 085413, 2007.
- [51] J. Wedekind, D. Reguera, and R. Strey. Finite-size effects in simulations of nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 125, p. 214505, 2006.
- [52] J. Wedekind, D. Reguera, and R. Strey. Influence of thermostats and carrier gas on simulations of nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 127, p. 064501, 2007.
- [53] J. Wedekind and D. Reguera. Kinetic reconstruction of the free-energy landscape. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 112, No. 35, pp. 11060–11063, 2008.

- [54] J. Wedekind, A.P. Hyvärinen, D. Brus, and D. Reguera. Unraveling the “pressure effect” in nucleation. *Physical Review Letters*, Vol. 101, No. 12, p. 125703, 2008.
- [55] M. Sekine, K. Yasuoka, T. Kinjo, and M. Matsumoto. Liquid–vapor nucleation simulation of lennard-jones fluid by molecular dynamics method. *Fluid Dynamics Research*, Vol. 40, No. 7, pp. 597–605, 2008.
- [56] D. Suh and K. Yasuoka. Nanoparticle growth analysis by molecular dynamics: spherical seed. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 115, No. 36, pp. 10631–10645, 2011.
- [57] D. Suh and K. Yasuoka. Nanoparticle growth analysis by molecular dynamics: Cubic seed. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 116, No. 50, pp. 14637–14649, 2012.
- [58] J. Wedekind, R. Strey, and D. Reguera. New method to analyze simulations of activated processes. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 126, p. 134103, 2007.
- [59] G. Chkonia, J. Wölk, R. Strey, J. Wedekind, and D. Reguera. Evaluating nucleation rates in direct simulations. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 130, p. 064505, 2009.
- [60] A. Vysniauskas and P.R. Bishnoi. A kinetic study of methane hydrate formation. *Chemical Engineering Science*, Vol. 38, No. 7, pp. 1061–1072, 1983.
- [61] P. Englezos, N. Kalogerakis, P.D. Dholabhai, and P.R. Bishnoi. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science*, Vol. 42, No. 11, pp. 2647–2658, 1987.
- [62] P.D. Dholabhai, N. Kalogerakis, and P.R. Bishnoi. Kinetics of methane hydrate formation in aqueous electrolyte solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 71, No. 1, pp. 68–74, 1993.
- [63] P. Skovborg and P. Rasmussen. A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates. *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, No. 8, pp. 1131–1143, 1994.
- [64] M. Sugaya and Y.H. Mori. Behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid or vapor state. *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, No. 13, pp. 3505–3517, 1996.
- [65] E.M. Freer, M.S. Selim, and E.D. Sloan. Methane hydrate film growth kinetics. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 185, No. 1, pp. 65–75, 2001.
- [66] T. Mochizuki and Y.H. Mori. Clathrate-hydrate film growth along water/hydrate-former phase boundaries – numerical heat-transfer study. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 290, No. 2, pp. 642–652, 2006.
- [67] C.A. Koh, R.E. Westacott, W. Zhang, K. Hirachand, J.L. Creek, and A.K. Soper. Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 194, pp. 143–151, 2002.

- [68] M.A. Kelland. History of the development of low dosage hydrate inhibitors. *Energy & Fuels*, Vol. 20, No. 3, pp. 825–847, 2006.
- [69] S. Gao. Hydrate risk management at high watercuts with anti-agglomerant hydrate inhibitors. *Energy & Fuels*, Vol. 23, No. 4, pp. 2118–2121, 2009.
- [70] N. Daraboina, P. Linga, J. Ripmeester, V.K. Walker, and P. Englezos. Natural gas hydrate formation and decomposition in the presence of kinetic inhibitors. 2. stirred reactor experiments. *Energy & Fuels*, Vol. 25, No. 10, pp. 4384–4391, 2011.
- [71] D. Katsuki, R. Ohmura, T. Ebinuma, and H. Narita. Methane hydrate crystal growth in a porous medium filled with methane-saturated liquid water. *Philosophical Magazine*, Vol. 87, No. 7, pp. 1057–1069, 2007.
- [72] P. Linga, C. Haligva, S.C. Nam, J.A. Ripmeester, and P. Englezos. Gas hydrate formation in a variable volume bed of silica sand particles. *Energy & Fuels*, Vol. 23, No. 11, pp. 5496–5507, 2009.
- [73] J. Vatamanu and P.G. Kusalik. Molecular insights into the heterogeneous crystal growth of si methane hydrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 32, pp. 15896–15904, 2006.
- [74] S. Liang and P.G. Kusalik. Explorations of gas hydrate crystal growth by molecular simulations. *Chemical Physics Letters*, Vol. 494, No. 4, pp. 123–133, 2010.
- [75] A.H. Nguyen, L.C. Jacobson, and V. Molinero. Structure of the clathrate/solution interface and mechanism of cross-nucleation of clathrate hydrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 37, pp. 19828–19838, 2012.
- [76] D.R. Marshall, S. Saito, and R. Kobayashi. Hydrates at high pressures: Part i. methane-water, argon-water, and nitrogen-water systems. *AIChE Journal*, Vol. 10, No. 2, pp. 202–205, 1964.
- [77] J.L. De Roo, C.J. Peters, R.N. Lichtenthaler, and G.A.M. Diepen. Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure. *AIChE Journal*, Vol. 29, No. 4, pp. 651–657, 1983.
- [78] S. Adisasmito, R.J. Frank III, and E.D. Sloan Jr. Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 36, No. 1, pp. 68–71, 1991.
- [79] Y.A. Dyadin, E.Y. Aladko, and E.G. Larionov. Decomposition of methane hydrates up to 15 kbar. *Mendeleev Communications*, Vol. 7, No. 1, pp. 34–35, 1997.
- [80] S. Nakano, M. Moritoki, and K. Ohgaki. High-pressure phase equilibrium and raman microprobe spectroscopic studies on the methane hydrate system. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 44, No. 2, pp. 254–257, 1999.
- [81] Y. Hu, B.R. Lee, and A.K. Sum. Insight into increased stability of methane hydrates

- at high pressure from phase equilibrium data and molecular structure. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 450, pp. 24–29, 2017.
- [82] J.H. Van der Waals and J.C. Platteeuw. Clathrate solutions. *Advances in Chemical Physics, Volume 2*, pp. 1–57, 2007.
- [83] M.M. Conde and C. Vega. Determining the three-phase coexistence line in methane hydrates using computer simulations. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 133, No. 6, p. 064507, 2010.
- [84] J.L.F. Abascal, E. Sanz, R.G. Fernández, and C. Vega. A potential model for the study of ices and amorphous water: Tip4p/ice. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 122, p. 234511, 2005.
- [85] L. Jensen, K. Thomsen, N. von Solms, S. Wierzchowski, M.R. Walsh, C.A. Koh, E.D. Sloan, D. T Wu, and A.K. Sum. Calculation of liquid water- hydrate- methane vapor phase equilibria from molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 114, No. 17, pp. 5775–5782, 2010.
- [86] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications*, Vol. 1. Academic Press, 2001.
- [87] M.H. Waage, T.J.H. Vlugt, and S. Kjelstrup. Phase diagram of methane and carbon dioxide hydrates computed by monte carlo simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 121, No. 30, pp. 7336–7350, 2017.
- [88] V.K. Michalis, J. Costandy, I.N. Tsimpanogiannis, A.K. Stubos, and I.G. Economou. Prediction of the phase equilibria of methane hydrates using the direct phase coexistence methodology. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 142, No. 4, p. 044501, 2015.
- [89] R.K. McMullan and G.A. Jeffrey. Polyhedral clathrate hydrates. ix. structure of ethylene oxide hydrate. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 42, No. 8, pp. 2725–2732, 1965.
- [90] F. Takeuchi, M. Hiratsuka, R. Ohmura, S. Alavi, A.K. Sum, and K. Yasuoka. Water proton configurations in structures i, ii, and h clathrate hydrate unit cells. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 138, No. 12, p. 124504, 2013.
- [91] イスラエルアチヴィリ. 分子間力と表面力 (近藤保, 大島広行訳). 第2版, 朝倉書店, 1996.
- [92] J. Delhommelle and P. Millié. Inadequacy of the lorentz-berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular simulation. *Molecular Physics*, Vol. 99, No. 8, pp. 619–625, 2001.
- [93] E.M. Yezdimer, A.A. Chialvo, and P.T. Cummings. Examination of chain length effects on the solubility of alkanes in near-critical and supercritical aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105, No. 4, pp. 841–847, 2001.

- [94] H. Docherty, A. Galindo, C. Vega, and E. Sanz. A potential model for methane in water describing correctly the solubility of the gas and the properties of the methane hydrate. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 125, No. 7, p. 074510, 2006.
- [95] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. I. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, Vol. 159, No. 1, p. 98, 1967.
- [96] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, and K.R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 76, No. 1, pp. 637–649, 1982.
- [97] M.E. Tuckerman, B.J. Berne, and G.J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 97, p. 1990, 1992.
- [98] R.W. Hockney. Potential calculation and some applications. Technical report, Langley Research Center, Hampton, Va., 1970.
- [99] M.A. Cuendet and W.F. van Gunsteren. On the calculation of velocity-dependent properties in molecular dynamics simulations using the leapfrog integration algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 127, No. 18, p. 184102, 2007.
- [100] D. Frenkel and B. Smit. Understanding molecular simulation 2nd edition, 2002.
- [101] S.W. de Leeuw, J.W. Perram, and E.R. Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. i. lattice sums and dielectric constants. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 373, No. 1752, pp. 27–56, 1980.
- [102] D.M. Heyes. Electrostatic potentials and fields in infinite point charge lattices. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 74, p. 1924, 1981.
- [103] T. Darden, D. York, and L. Pedersen. Particle mesh ewald: An $n \log(n)$ method for ewald sums in large systems. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 98, p. 10089, 1993.
- [104] U. Essmann, L. Perera, M.L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L.G. Pedersen. A smooth particle mesh ewald method. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 103, p. 8577, 1995.
- [105] J.P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H.J.C. Berendsen. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n -alkanes. *Journal of Computational Physics*, Vol. 23, No. 3, pp. 327–341, 1977.
- [106] S. Miyamoto and P.A. Kollman. Settle: an analytical version of the shake and rattle algorithm for rigid water models. *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 13, No. 8, pp. 952–962, 1992.
- [107] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble.

- Molecular Physics*, Vol. 100, No. 1, pp. 191–198, 2002.
- [108] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, p. 511, 1984.
- [109] W.G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, Vol. 31, No. 3, p. 1695, 1985.
- [110] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, Vol. 52, No. 12, pp. 7182–7190, 1981.
- [111] S. Nosé and M.L. Klein. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Molecular Physics*, Vol. 50, No. 5, pp. 1055–1076, 1983.
- [112] W.L. Jorgensen, J.D. Madura, and C.J. Swenson. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 106, No. 22, pp. 6638–6646, 1984.
- [113] D. Reguera, J.M. Rubi, and J.M.G. Vilar. The mesoscopic dynamics of thermodynamic systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 46, pp. 21502–21515, 2005.
- [114] S.R. De Groot and P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Courier Dover Publications, 2013.
- [115] N.G. van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, Vol. 1. Elsevier, 1992.
- [116] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. Statistical physics, parts i and ii. *Course of Theoretical Physics*, Vol. 5, p. 468, 1980.
- [117] R.W. Hawtin, D. Quigley, and P.M. Rodger. Gas hydrate nucleation and cage formation at a water/methane interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 10, No. 32, pp. 4853–4864, 2008.
- [118] L.C. Jacobson, W. Hujo, and V. Molinero. Thermodynamic stability and growth of guest-free clathrate hydrates: a low-density crystal phase of water. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 113, No. 30, pp. 10298–10307, 2009.
- [119] P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec. Reaction-rate theory: fifty years after kramers. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 62, No. 2, p. 251, 1990.
- [120] S. Redner. *A Guide to First-Passage Processes*. Cambridge University Press, 2001.
- [121] Y.I. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids*. Dover, 1955.
- [122] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, Vol. 4, No. 3, pp. 435–447, 2008.
- [123] D.D. Dunlop and A.C. Tamhane. *Statistics and Data Analysis: from Elementary to Intermediate*. Prentice Hall, 2000.

- [124] P. Yi, C.R. Locker, and G.C. Rutledge. Molecular dynamics simulation of homogeneous crystal nucleation in polyethylene. *Macromolecules*, Vol. 46, No. 11, pp. 4723–4733, 2013.
- [125] Akihisa Hirata and Yasuhiko H Mori. How liquids wet clathrate hydrates: some macroscopic observations. *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, No. 14, pp. 2641–2643, 1998.
- [126] Arvind Gupta, Jason Lachance, ED Sloan, and Carolyn A Koh. Measurements of methane hydrate heat of dissociation using high pressure differential scanning calorimetry. *Chemical Engineering Science*, Vol. 63, No. 24, pp. 5848–5853, 2008.
- [127] J.G. Kirkwood and F.P. Buff. The statistical mechanical theory of surface tension. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 17, No. 3, pp. 338–343, 1949.
- [128] R. Sakamaki, A.K. Sum, T. Narumi, R. Ohmura, and K. Yasuoka. Thermodynamic properties of methane/water interface predicted by molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 134, No. 14, p. 144702, 2011.
- [129] Michael P Allen and Dominic J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, 2017.