

「燃える氷」メタンハイドレートの謎に迫る！

Mysteries of *Burning Ice*, Methane Hydrate

飯高 敏晃

Toshiaki IITAKA

Methane hydrate, known as *Burning Ice*, consists of a network of hydrogen-bonded water molecules containing methane molecules. It is known as one of the most important materials for solving energy and environment problems as well as for understanding the history of solar planets and satellites. The mysterious properties of methane hydrate are studied by using the density functional theory.

[*burning ice, methane hydrate, phase transition, NMR, Raman, density functional theory*]

1. メタンハイドレートとは

「燃える氷」と呼ばれる不思議な物質が注目を集めている[1,2]。一見氷のようであるが、水分子が作るカゴ構造や網目構造の中にメタン分子が閉じ込められていて、火をつけるとメタン分子が燃えだすのだ(Fig. 1)。

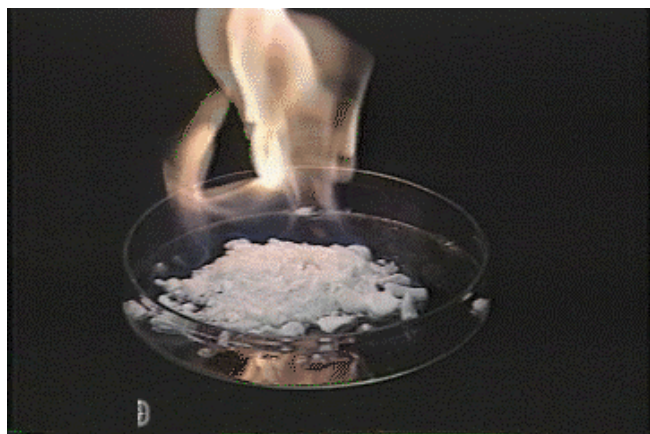


Fig. 1. *Burning Ice*, Methane Hydrate. ©AIST(2002)
<http://www.aist.go.jp/RIODB/ghdb/index.htm>

この物質「メタンハイドレート」(以下, MH と略す)は、深海の海底など常温高圧下で安定に存在し、

石油・天然ガスに代わる次世代エネルギー資源として注目されている。しかも、その推定埋蔵量は化石燃料全埋蔵量の2倍以上あるという[1]。また現在、天然ガス(メタン)は常圧付近で-160の極低温まで冷却し体積を600分の1に圧縮した液化天然ガス(LNG)として貯蔵輸送している。しかし、天然ガスと水から人工MHを作れば、圧力10気圧、温度10で体積150分の1に圧縮して貯蔵輸送できる。圧縮率はLNGより小さいが極低温専用容器が不要なので貯蔵輸送コストを大幅に削減できるはずだ。

宇宙へ目を向けると、MHは、土星最大の衛星タイタンの大気中に多量に含まれるメタンの謎を解く鍵と考えられる。タイタン形成史の従来理論[3]によると、タイタン内部のMHは圧力1~2 GPaで氷とメタンに分解し、メタンは大気中に放出され光分解されるはずなので、大気に含まれる大量のメタンの謎を説明できなかった。この謎を解明するために、NASAは1997年に国際共同研究プロジェクトとして宇宙船Cassini-Huygensを打ち上げた[4]。Cassini-Huygensは2004年7月1日に土星近くに到達し、11月27日に探査船Huygensが周回船Cassiniから分離してタイタン大気に突入、観測データをCassiniで中継して地球へ送る予定だ(Fig. 2)。いっぽう地球上では、2001年にLovedayら[5,6]がX線・中性子線回折実験により室温超高压下のMHが作る

〒351-0198 和光市広沢 2-1 理化学研究所 中央研究所

RIKEN (Institute of Physical and Chemical Research), Hirosawa 2-1, Wako, Saitama 351-0198, JAPAN

tiiitaka@riken.jp

<http://atlas.riken.go.jp/~iitaka/>

This review article is written based on our paper: T. Iitaka and T. Ebisuzaki (cond-mat/0306714).

未知の構造を発見した。従来型のメタンハイドレート(MH-I, Fig. 3)を加圧すると、約 0.8 GPa で MH-II (Fig. 4), 約 1.9 GPa で MH-III (Fig. 5) という高圧相に転移し、MH-III は 10 GPa 以上まで安定であった。平井ら[7]と Chou ら[8]も似た結果を得ている。MH-I, MH-II では、水分子が水素結合して作るカゴ構造にメタン分子が閉じ込められているのに対し、MH-III ではカゴ構造の代わりに網目構造を作り、その隙間にメタン分子が詰まっている (filled ice 構造)。平井らは最近 MH-III が室温で 42 GPa まで存在するという実験結果を報告している[9]。この高圧相の発見により、メタンガスがタイタンの氷マントル中に 100 km 厚程度の MH 層として貯蔵され、そこから放出され続けている可能性が出てきた[5]。



Fig. 2. Image of Titan's Surface. The Cassini spacecraft flies overhead with its high-gain antenna pointed at the Huygens probe as it nears the surface [4].

MH 研究は生命現象の理解にも重要である。炭化水素等と水分子間の疎水相互作用は蛋白質や生体膜の構造形成に重要な働きをしている[10]。MH は、水分子と最も単純な炭化水素であるメタン分子から成る。高圧下で MH を圧縮すれば、メタン・水間の距離を変化させて、疎水相互作用の詳細を調べることができるのだ。

このように重要な物質であるにもかかわらず、MH の基礎物性は未解明の謎に満ちている。どのような温度圧力範囲で MH の各相は安定に存在するのか。とくに MH-III は何 GPa まで安定か (安定性の謎)。そのとき、水分子とメタン分子はどんな構造をとるのか (構造の謎)。MH 結晶は、どのように結晶化するのか、また、どのように分解するのか (生成

分解の謎)。MH は光をどう吸収反射するのか (スペクトルの謎)。高圧下で水分子はどこまで分子でいられるか (水素結合対称化の謎)。MH 中の水素原子はどこまで古典粒子として扱えるか (量子効果の謎) などなど。本稿では、これらの謎に迫る第一原理電子状態計算の一端を紹介する。

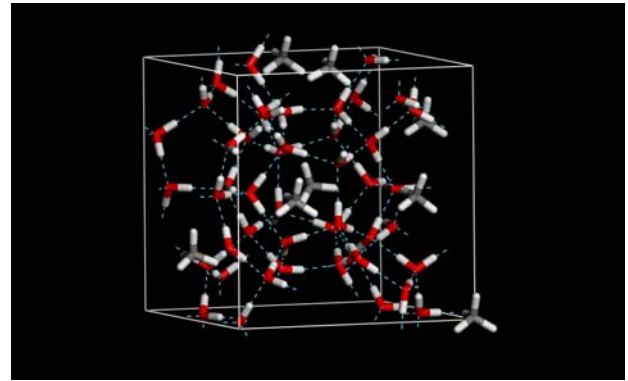


Fig. 3. Model structure of MH-I.

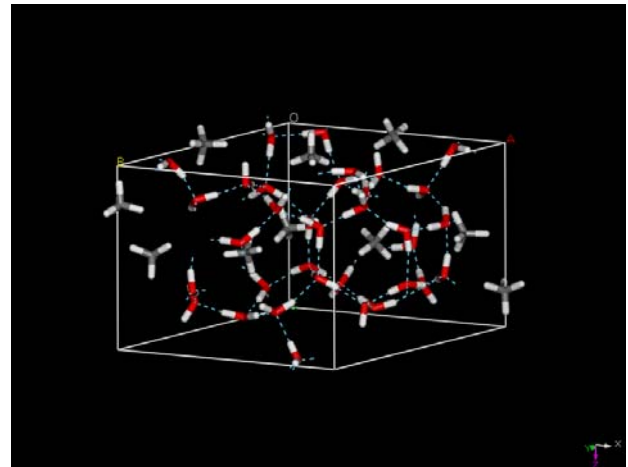


Fig. 4. Model structure of MH-II.

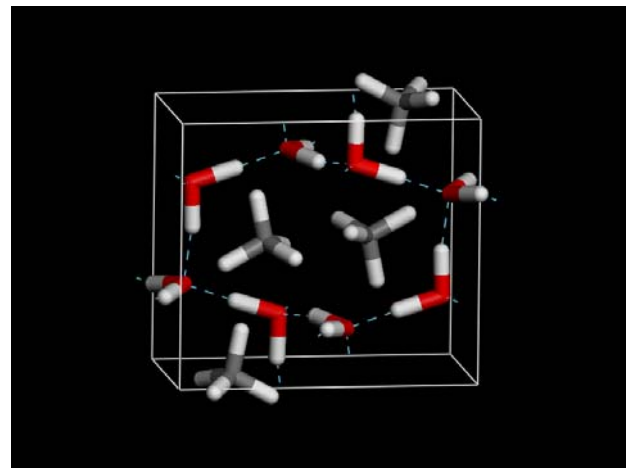


Fig. 5. Model structure of MH-III (40 GPa).

2. 構造の謎

MH 各相の結晶構造は、X 線・中性子線回折により測定される。実験で得られた回折データから、結晶対称性、格子定数、原子位置を推定するのであるが、答えは必ずしも一意的に決まるわけではない。幾つかの候補の中から真の構造を見つけるには、回折実験データ以外の物理的考察が必要となる。ここで第一原理計算が力を発揮する。構造の各候補についてエネルギー、力、ストレスなどを計算して、最も適切な構造を選ぶことができる。第一原理計算にとって、何もヒント無しでの結晶構造予測は非常に困難な問題であるが、圧力変化による結晶構造の連続的変化の予測などは比較的容易である。Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5-7 は、実験結果 Table 1 をもとに計算した MH-I, MH-II, MH-III の結晶モデルである。ここでは水分子の配向に関して秩序相を仮定した。MH-III の格子定数の計算結果を平井らの X 線回折による実験値[9]とともに Fig. 8 に示す。数 GPa から 42 GPa の圧力範囲で両者は良く一致している。このことはモデルの妥当性を支持していると考えられる。

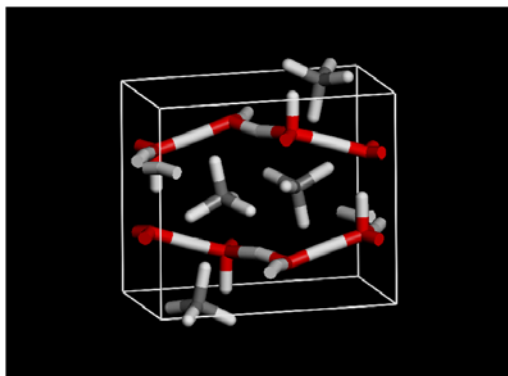


Fig. 6. Model structure of MH-III (60 GPa).

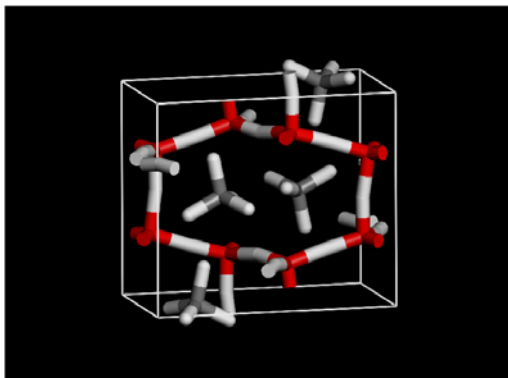


Fig. 7. Model structure of MH-III (80 GPa).

第一原理計算の一般的説明は他の記事に譲るとして、ここでは具体的計算条件のみまとめておこう。本計算では周期的境界条件・Vanderbilt 型擬ポテンシャル・平面波基底展開による、絶対零度・定圧下での第一原理分子動力学を用いた。交換相関相互作用には GGA-PBE 汎関数を用いた。そして圧力 P の下でエンタルピー $H=E+PV$ を最小化するように格子ベクトルと原子位置を決定した。原理的には GGA, LDA などの密度汎関数の近似は分散力 (van der Waals 力) を正確に再現できないはずである。しかし MH-III のような高圧下では、分子間距離が小さくなり相対的に分散力が重要でなくなる。したがって分散力を無視しても比較的良い結果が得られるだろう[11]。

Table 1. High-pressure phases of methane hydrates.

	MH-I	MH-II	MH-III
Structure	sI	sH	Filled ice
Symmetry	Pm3n	(P6/mmm)	(Pmcn)
Lattice Constants ()	$a = 12$	$a = 11.7911$ $c = 9.9210$	$a = 4.7458$ $b = 8.0644$ $c = 7.8453$
Pressure	ambient	1.7 GPa	3.0 GPa
Reference	[1]	[5,6]	[5,6]

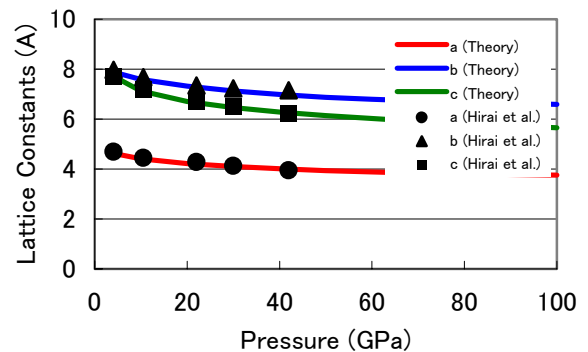


Fig. 8. Lattice constants of MH-III: The solid lines indicate the present density functional theory calculation. The symbols indicate the experimental results of Hirai *et al.* [9].

3. 水素結合対称化の謎

高圧下の水では水素結合の「対称化」が起きることが知られている[12-20]。水素結合している水分子の酸素原子間にある水素原子が感じるポテンシャル (Fig. 9) は、低圧で酸素原子間距離 $d(OO)$ が大きいと

きは二極小型であり水素原子は一方の酸素原子の側に寄っている。加圧により $d(OO)$ が短くなると、ポテンシャルが単一極小型になり水素原子は二つの酸素原子の間に存在するようになるのだ。以下の記述ではとくに断らない限り熱および量子補正[18]は無視する。

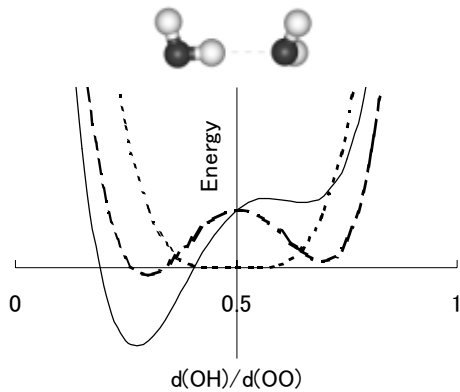


Fig. 9. Image of the potential for hydrogen between two oxygen atoms of hydrogen-bonded water molecules.

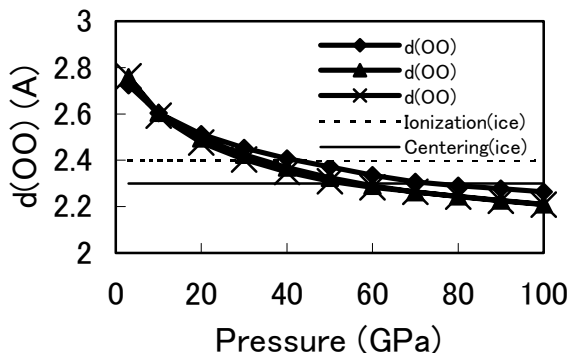


Fig. 10. Distances between oxygen atoms for the three symmetrically different hydrogen bonds: The horizontal dotted and solid lines indicate the $d(OO)$ at which hydrogen bond ionization and symmetrization occur in the simulation of ice VII- ice X transition at room temperature [20].

Fig. 10 は、MH-III の酸素原子間距離 $d(OO)$ の圧力依存性を表している。驚くべきことに MH-III では同じ圧力の氷に比べて $d(OO)$ がはるかに短い。その原因は謎であるが、MH-III の約 70 GPa での $d(OO)$ は氷で対称化（中心化）[19]が起こる約 100 GPa（計算値[20]）での $d(OO)$ と同じくらい短い。したがって、MH-III では約 70 GPa で水素結合の対称化が起きることが予想される。Fig. 11 は比 $d(OH)/d(OO)$ の圧力依存性であるが、実際 70 GPa 付近で対称化が起きている。そこで、MH-III を使って氷よりも低圧で容易

に水分子の水素結合対称化を研究する可能性が注目され始めた。

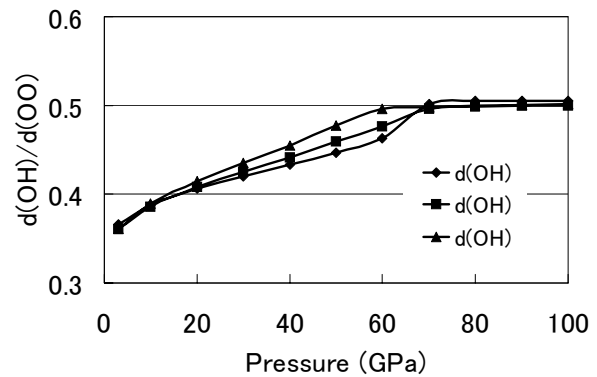


Fig. 11. Hydrogen position: The ratio $d(OH)/d(OO)$ calculated for the three symmetrically different hydrogen bonds calculated by density functional theory is shown as a function of pressure.

ここで熱の効果について触れておこう。室温高圧下での氷の対称化[19]の説明として、Benoit らは「三段階説」を提唱した[20]。圧力の上昇により、水素原子が一つの分子に束縛されている「分子状態」、熱エネルギーにより水素原子がポテンシャル障壁を乗り越えて二極小間を行き来する「イオン化状態」、ポテンシャルが一極小型になって水素原子が酸素原子間の中心に位置する「対称化（中心化）状態」と遷移するというのだ。氷でイオン化、対称化が起こる $d(OO)$ を Fig. 10 にそれぞれ水平線で示した。MH-III では約 40 GPa でイオン化、70 GPa で対称化が起こることが分かる。室温高圧下 MH-III の一水素結合での $d(OH)$ の分布を第一原理分子動力学で求めた結果を Fig. 12 に示す。MH-III でも三段階説が有効であることが分かる。

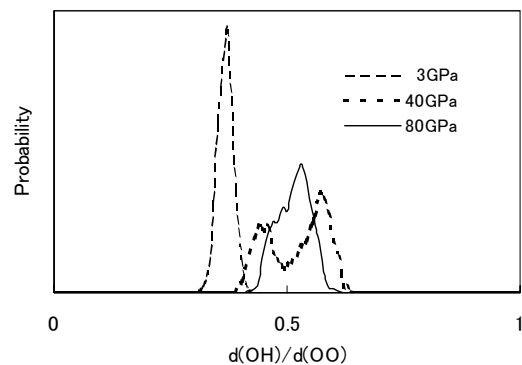


Fig. 12. Distribution of hydrogen atom in a hydrogen bond of MH-III at 300K.

4. NMR で水素結合対称化を観測できるか？

低圧では光学的測定の外に核磁気共鳴(NMR)による MH-I 研究も行われている[21]。NMR は、原子核 (^{13}C や ^1H) のまわりの電子密度に関する情報を与える。この特性を利用して、大きなカゴ内のメタンと小さなカゴ内のメタンの存在比率を測定することができるのだ。

ここでは、 ^1H -NMR によって MH-III の水素結合対称化を測定する可能性を論じてみたい。低圧では水素原子は酸素原子の近くにいたので酸素原子の電子によって遮蔽されているが、圧力が上がり水素結合対称化が起こると低電子密度の場所へ移動し遮蔽が小さくなる。さらに、圧力が上がると酸素原子間距離が小さくなり電子密度が再び上がり遮蔽が増加するはずだ。Fig. 13 は、密度汎関数線形応答理論による周期境界条件での NMR 化学シフトの計算法 [22] を用いて求めた水素結合に関わる水素原子の ^1H -NMR の化学シフトである。予想通りの圧力依存性を示している。将来、対称化圧力付近での ^1H -NMR の化学シフトが測定できるようになれば、水素結合対称化を ^1H -NMR によって観測できるかもしれない。

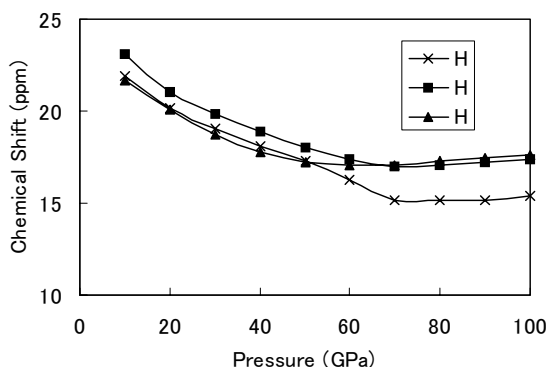


Fig. 13. ^1H -NMR chemical shift of MH-III for the three symmetrically different hydrogen bonds.

5. ラマンスペクトルの謎

さて、本命 MH-III の水素結合対称化の光学測定について述べる前に、MH-I のラマンスペクトルの謎とその第一原理計算について触れよう。

ラマンスペクトルでは結晶の基準振動が測定されるが、第一原理計算で基準振動を求める方法には、分子動力学法、差分法、密度汎関数線形応答理論[23]などがある。分子動力学法では、原子位置の時間変化を計算し原子の速度相関関数のフーリエ変換によ

り振動状態密度(VDOS)を求める。差分法では、平衡状態の構造を求めそこから各原子を少しだけ(有限距離だけ)動かした構造で各原子に働く力を計算する。この力の大きさと原子変位の比からバネ定数すなわち固有振動数が計算できるのだ。密度汎関数線形応答理論は、実際に原子を変位させずに無限小変位に対するバネ定数を解析的に計算する方法だ。

MH-I では、CH 伸縮振動の謎が研究者を悩ませていた。ラマン散乱実験[24]によると大小各ケージ内の CH 伸縮振動数は自由分子 > 小ケージ > 大ケージの順となる。自由分子のメタンよりもケージに押し込めたメタンのほうが振動数が低くなるというのである。単純に考えれば分子を押し込めるとボンド長が縮んで振動数が高くなりそうである。カナダ国立研究所(NRC)の Tse らは最近この謎を第一原理分子動力学法により説明した[25]。彼らが求めた CH 振動数の順序は実験結果と一致しているのだ。Tse らによると、ケージとメタン分子間に静電引力が働き CH ボンドが引き伸ばされているというのだ。

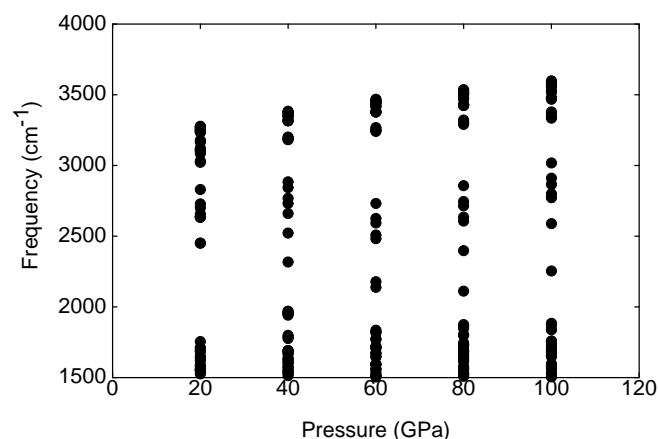


Fig. 14. Pressure dependence of CH- and OH-vibration frequencies calculated with density functional linear response theory.

6. 光学測定で水素結合対称化を観測できるか？

「水素結合対称化の謎」で述べたように、低温の MH-III では、対称化の前後で水素原子の運動が一つの酸素原子に束縛された OH 伸縮振動から、二つの酸素原子の midpoint を中心とする振動へと変化する。それともないラマンスペクトルも変化するはずだ。加圧により $d(\text{OO})$ が短くなると、はじめは二つのポテンシャル極小の曲率は小さくなって振動数は減少し、対称化後は唯一の極小の曲率が大きくなり振動数が増加することが予想される。Fig. 14 に密度汎関

数線形応答理論[23]を使って計算した基準振動を示す。3000 cm^{-1} から 3500 cm^{-1} 付近の基準振動は CH 振動に対応し、圧力とともに単調増加する。2000 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} 付近の基準振動は OH 伸縮運動に対応し、振動数は圧力とともに減少し、対称化後ふたたび増加し始める。

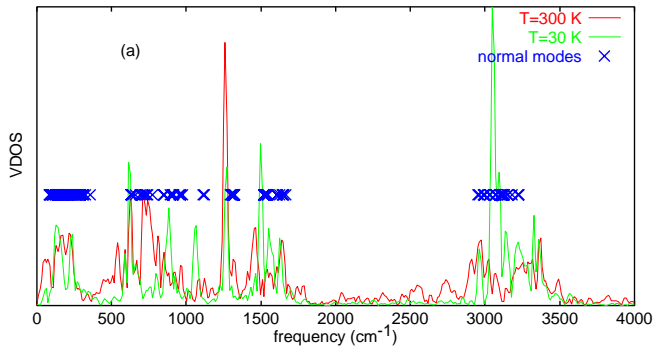


Fig. 15. VDOS of MH-III at 3 GPa calculated with molecular dynamics; solid line for $T = 300$ K, dashed line for $T = 30$ K. The symbols indicate the normal mode frequencies calculated with the density functional linear response theory.

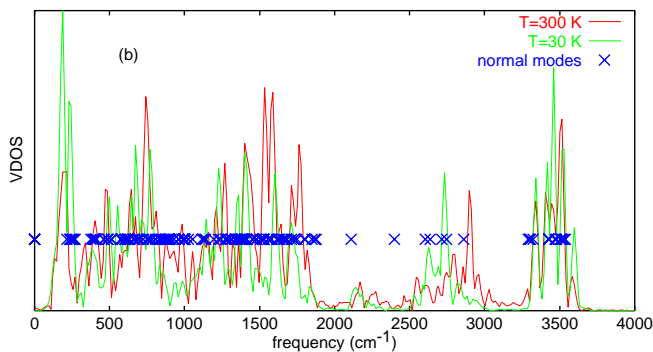


Fig. 16. VDOS of MH-III at 80 GPa calculated with molecular dynamics; solid line for $T = 300$ K, dashed line for $T = 30$ K. The symbols indicate the normal mode frequencies calculated with the density functional linear response theory.

ところが、驚くべきことに実験によると OH 振動のピークは MH-III になると消失する[24]というのである。なぜ OH 振動ピークが観測されないのか。その謎を解く鍵は第一原理分子動力学計算[26]によって得られる。Fig. 15 は、 $T = 300$ K および 30 K での MH-III (3 GPa) の速度相関関数のスペクトルである。室温で OH 伸縮振動に対応するピークは消失している！しかし、密度汎関数線形応答理論も第一原理分子動力学も同じ第一原理計算なのに何故異なった結果を与えるのだろうか。その答えは二つの計算

法の重要な違いにある。密度汎関数線形応答理論では無限小振幅に対する振動数を計算するが、分子動力学法では熱運動による有限振幅に対する振動数を計算する。低温で振動振幅が小さい場合、原子は調和ポテンシャルを感じるため、両者は同じ結果を与える。しかし室温での MH-III の場合水素原子は調和振動からかけ離れた振幅の大きい非調和的カオス的な運動をするので振動ピークが消失したのだ。このことは室温 40 GPa での第一原理分子動力学計算を動画化すると良く分かる。熱ゆらぎにより水素原子が二つの酸素原子の間(二極小間)をジャンプしているのだ。MH-III を低温にすれば水素原子が片方の極小で微小振動をし、OH 振動に対応するピークが観測されると予測される。実験による検証が待たれる。同様の OH 振動スペクトル消失は、氷高圧相[14]や N_2 ハイドレート[27]のラマン測定でも見つかっている。しかし、アルゴンハイドレートでは消失しない[28]。消失する場合としない場合は何が決めるのであろうか。その全貌は未だ明らかでない。

Fig. 16 は、水素結合対称化後の MH-III (80 GPa) の速度相関関数のスペクトルだ。室温でも 2000 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} の範囲に、対称化した水素原子の OH 方向振動によるピークははっきりと見えている。ポテンシャルが一極小型なので温度が上がってもカオス的な運動にはならず、非線形効果によってピーク振動数が高くシフトするだけであるためと考えられる。これらの振動は、ラマン活性のものも赤外活性のものもあるので、水素結合対称化の光学的検出の重要な指標だ。

7. 安定性の謎

さて、MH-III は高圧でどこまで安定だろうか。氷の X 相が 170 GPa 以上まで安定である[19,20]ことと比較して大変興味深い問題である。最近、平井らは MH-III を 42 GPa まで観測した[9]。

結晶構造が力学的に安定 ($T=0$ で安定) であるための条件は、結晶構造が単位胞の格子ベクトルの微小なずれに対して安定であることと、各原子位置の微小なずれに対して安定であることである。二つの条件が自動的に満たされていることは、単位胞の格子ベクトルと単位胞内の原子位置を自由に動かしながらエネルギー(エンタルピー)が極小になる結晶構造を求めたのだから当然だ。ただし、この場合周期的境界条件を用いているので、考慮されている原

子位置のずれは単位胞の周期性を持ったものだけである。単位胞の周期と異なった周期をもつ原子位置のずれに対する結晶の安定条件は、その波数を持った基準振動の振動数が実数となることである[29]。

Fig. 17 は、「構造の謎」で計算した MH-III の結晶構造の基準振動を密度汎関数線形応答理論[23]を用いて計算し、波数の関数として表したものである。全ての基準振動の振動数が正の実数となっていて、絶対零度 80 GPa の MH-III 結晶が原子位置の微小変位に対して安定であることを示している。このことは MH-III が低温でこの圧力まで安定に存在する可能性を示唆しているが、有限温度($T > 0$)における厳密な安定性(熱力学的安定性)に関しては今後の実験的理論的研究が待たれる。

それにしても、他のガスハイドレートに比べてなぜ MH だけが超高压まで安定なのかその理由はいぜん謎のままである。

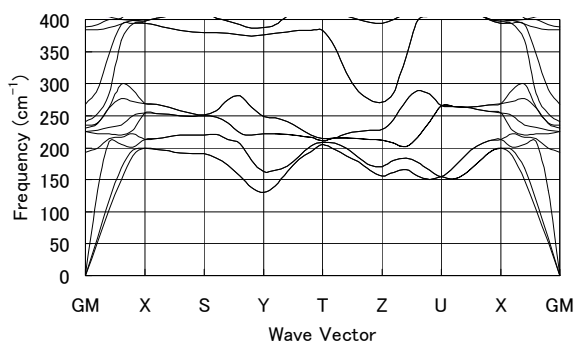


Fig. 17. Phonon dispersion of MH-III at 80 GPa calculated with density functional linear response theory.

8. 生成分解の謎

ガスハイドレートの安定構造や熱力学的安定条件が解明しつつあるのに対し、まだまだ多くの謎に満ちているのがガスハイドレートの生成分解の微視的過程だ[1]。どのように水分子とメタン分子が組み合わさってメタンハイドレートが生成されていくのか、その生成速度はどのようにして決まるのかなど分子レベルの理解は実験的にも理論的にもほとんど解かっていない。生成分解のごく初期の過程の分子動力学計算ですら、1000 原子以上のモデルに対してナノ秒(数万時間ステップ)以上に渡って軌道を計算する必要があるため、現在の計算機の手続きでは第一原理計算はとて不可能であるし、古典分子動力学計算でも非常に困難な大規模計算である。

MH の分解過程では MH が分解温度より高い温度まで分解せずに残っている「自己保存効果」の謎[30,31]が話題になっている。NRC の Tse ら[32]は、自己保存効果を解明するために、576 個の水分子と 216 個の Xe 原子からなる大規模古典分子動力学計算を試みている。NRC と理化学研究所の共同研究として Kholmurodov 博士らは、この問題に明快な答えを与えるべく、世界最高速(78TFLOPS)の古典分子動力学専用計算機[33]の一部を用いて、24192 個の水分子と 2156 個の Xe 原子からなる計算を開始した(Fig.18, Fig19)。Xe ハイドレートではなく MH の自己保存効果を計算するためには、第一原理計算による複雑なメタン-水分子間ポテンシャル関数[34]を取り入れた古典分子動力学計算を行うことが今後の課題である。



Fig. 18. Molecular Dynamics Machine (78 TFLOPS) [33] with Dr. Kholmurodov at Computational Science Division, RIKEN.

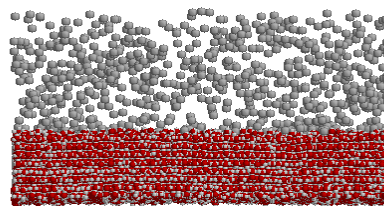


Fig. 19. A snapshot from molecular dynamics simulation of Xe hydrate formation calculated with Molecular Dynamics Machine.

9. おわりに

本稿では、MH の謎に迫る第一原理計算の一端を紹介した。メタンの代わりに他のガスを含むハイドレートもある。水素貯蔵物質 H_2 ハイドレート[9,35]、単純な構成要素を持つ希ガスハイドレート、地球温

暖化対策物質 CO₂ ハイドレート[36]などの第一原理計算による理解も待たれる。また，2004 年に Cassini-Huygens が土星系に到達すると，MH の物性研究は天体物質科学の面からもさらに注目されるであろう。

謝 辞

本論を執筆するに際し，お世話になった清水宏晏，佐々木重雄，J.S. Tse，平井寿子，青木勝敏，池田隆司，堀彰，竹谷敏，K.T. Kholmurodov，戎崎俊一の皆さんに深く謝意を表します。

参考文献

- [1] E.D. Sloan: *Clathrate Hydrates of Natural Gases* 2nd ed. (Marcel Dekker, New York, 1998).
- [2] 特集 ガスハイドレート，高圧力の科学と技術，**12**, pp. 2-61 (2002).
- [3] J.I. Lunine, D.J. Stevenson: *Astrophys. J. Suppl.*, **58**, 493 (1985).
- [4] Jet Propulsion Laboratory, NASA.
<http://saturn.jpl.nasa.gov/>
- [5] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, M. Guthrie, S.A. Belmonte, D.R. Allan, D.D. Klug, J.S. Tse, Y.P. Handa: *Nature*, **410**, 661 (2001).
- [6] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, M. Guthrie, D.D. Klug, J.S. Tse: *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 215501 (2001).
- [7] H. Hirai, Y. Uchihara, H. Fujihisa, M. Sakashita, E. Katoh, K. Aoki, K. Nagashima, Y. Yamamoto, T. Yagi: *J. Chem. Phys.*, **115**, 7066 (2001).
- [8] I.M. Chou, A. Sharma, R.C. Burruss, R.J. Hemley, A.F. Goncharov, L.A. Stern, S.H. Kirby: *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4664 (2001).
- [9] “Symposium 13: Clathrate hydrates in planetary ices” organized by J.S. Tse, in the SMEC Conference 2003 in Miami, Florida.
<http://cesmec.fiu.edu/SMEC/Sympos13.htm>
- [10] B. Alberts, A. Johnson, M. Raff, P. Walter, D. Bray, J. Lewis, K. Roberts: *Essential 細胞生物学* (南江堂, 1999).
- [11] T. Iitaka, T. Ebisuzaki: *Phys. Rev. B*, **65**, 012103 (2002).
- [12] A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, M.S. Somayazulu, R.J. Hemley, H.K. Mao: *Science*, **273**, 218 (1996).
- [13] K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa: *Phys. Rev. B*, **54**, 15673 (1996).
- [14] A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, H. Mao, R.J. Hemley: *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1998 (1999).
- [15] V.F. Petrenko, R.W. Whitworth: *Physics of Ice*, (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- [16] G.A. Jeffrey: *An Introduction to Hydrogen Bonding*, (Oxford University Press, New York, 1997).
- [17] 特集 水素結合，高圧力の科学と技術，**10**, pp.3-49 (2000).
- [18] M. Benoit, D. Marx, M. Parrinello: *Nature*, **392**, 258 (1998).
- [19] P. Loubeyre, R. LeToullec, E. Wolanin, M. Han, D. Hausermann: *Nature*, **397**, 503 (1999).
- [20] M. Benoit, A.H. Romero, D. Marx: *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 145501 (2002).
- [21] J.A. Ripmeester, C.I. Ratcliffe: *J. Struct. Chem.*, **40**, 654 (1999).
- [22] D. Sebastiani, M. Parrinello: *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1951 (2001).
- [23] X. Gonze: *Phys. Rev. B*, **55**, 10337 (1997).
<http://www.abinit.org/>
- [24] H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume, S. Sasaki: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 30 (2002).
- [25] J.S. Tse: *J. Supramol. Chem.* (in press).
- [26] D. Marx, J. Hutter: *Ab-initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation, Modern Methods and Algorithms in Quantum Chemistry, Forschungszentrum Juelich, NIC Series, vol. 1* (2000).
<http://www.cpmid.org/>
- [27] S. Sasaki, S. Hori, T. Kume, H. Shimizu: *J. Chem. Phys.*, **118**, 7892 (2003).
- [28] H. Shimizu, S. Hori, T. Kume, S. Sasaki: *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 132 (2003).
- [29] D.C. Wallace: *Thermodynamics of Crystals* (Dover, Newyork, 1998).
- [30] L.A. Stern, S.Circone, S.H. Kirby, W.B. Durham: *J. Phys. Chem.* **105**, 1756 (2001).
- [31] S. Takeya, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, T. Uchida: J. Nagao, H. Narita: *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9756 (2001).
- [32] J.S. Tse, D.D. Klug: *J. Supramol. Chem.* (in press).
- [33] T. Narumi, R. Susukita, T. Ebisuzaki, G. McNiven, B. Elmegreen: *Mol. Simul.*, **21**, 401 (1999).
<http://atlas.riken.go.jp/mdm/>
- [34] Z. Cao, J.W. Tester, B.L. Trout: *J. Chem. Phys.*, **115**, 2550 (2001).
<http://troutgroup.mit.edu/clathrate/methane/potential.html>
- [35] W.L. Mao, H.K. Mao, A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R.J. Hemley, M. Somayazulu, Y. Zhao: *Science*, **297**, 2249 (2002).
- [36] Y.H. Mori: *Energy Convers. Mgmt.*, **39**, 1537 (1998).

[2003 年 5 月 28 日 受理]