

1P079 水素貯蔵ハイドレートの電子状態と動的挙動

(北大院・工¹, 京大院・VBL²) 井山 哲二¹, 川畑 弘², 田地川 浩人¹

[序] メタンハイドレートは、ガス分子が水の分子のカゴによって取り囲まれている結晶質の固体であり、所蔵することにより新たなエネルギー資源となる可能性を有しているばかりではなく、逆に大気中への放出により地球温暖化の原因になりえる可能性をも持つ重要な物質である。特に、固化した固体状粒子(氷)は、従来の輸送手段のように、高圧・極低温等の設備が必要でないために、輸送コストが極端に安価であることなど、将来のエネルギーとして、重要視されている。我々は、様々なガス分子やラジカルを含む氷やクラスレートの電子状態や動的挙動を明らかにするため、量子化学計算および動力学的研究を進めている。今回、氷格子中に閉じ込められた水素分子の電子状態や動的挙動を明らかにしたので報告する。

[計算方法] 氷クラスターのモデルとして(H₂O)_n (n=20, 24 および 28)を選び、H₂, NH₃, CO, CO₂, H₂S, N₂O, N₂, CH₄ および H₂ ダイマーをクラスターの中心に置く構造を初期配置とし、構造を最適化した。計算は、B3LYP/6-31G(d) および B3LYP/6-311G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p)レベルでおこなった。また、温度一定の条件下で、これらの分子の格子内振動(格子内移動)および拡散過程をダイレクト・ダイナミックス法により計算した。

[計算結果]

B3LYP/6-311G(d,p)法で計算した各種分子の氷クラスター中(H₂O)_n (n=20)への捕捉エネルギーを Table 1 に示した。すべての分子で、クラスター内へ捕捉した場合、安定化した。アンモニアでは、水分子との水素結合のため、非常に大きい安定化エネルギーを示した。水素分子ダイマーのハイドレート最適化構造を図に示した。水素分子ダイマーは、1.74Å の距離で相互作用している。

Table 1. 分子の捕捉エネルギー

species	Energy (kcal/mol)
H ₂	2.1
NH ₃	10.6
CO	3.3
H ₂ S	5.1
N ₂ O	1.4

本研究では、メタンハイドレートの燃焼反応のメカニズムを解明するため、ダイレクト・ダイナミックス法を用いて研究し、燃焼反応の第一反応ステップを明らかにし、そのメカニズムを提出した。また、水素ハイドレートの電子状態および動的状態を解明した。これまでの研究により、(1)メタンは、カゴを構成する水分子の酸素に配向していること、および、

(2) メタンの燃焼の初期過程には、イオンが関与する可能性が大きいことを明らかにした。また、高濃度水素貯蔵材料としてのハイドレートの可能性を、ダイレクト・ダイナミクス法により検討した。

水素を内包する水のハイドレートの電子状態および格子間拡散現象を、ダイレクト・アブイニシオ分子動力学法で、理論的に研究した。水素分子が、水クラスターに内包されると、電子が水クラスターから水素側へ移動し、わずかにアニオン状態を取ることが明らかになった。また、ダイレクト・アブイニシオ分子動力学法により、2分子の水素分子を含んだ相互作用系のダイナミクスを明らかにした。

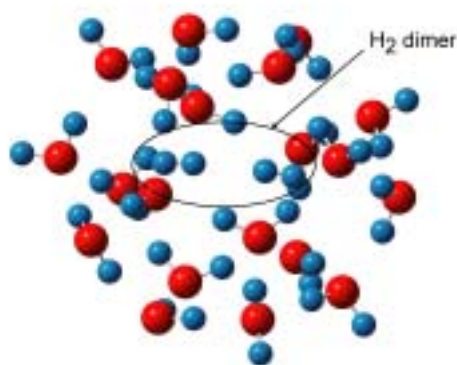


図1 . 計算によって得られた高濃度水素貯蔵材料としてのハイドレートのモデル図。水20量体ハイドレートは、水素分子を2分子まで取り込むことが可能である。2つの水素分子は、それぞれ、格子水分子と水素結合しており、水素分子は内部分極している(誘起分極)。この誘起分極により、2つの水素分子どうしは引力を持つ。温度依存のダイナミクス計算より、ハイドレート中の2つの水素分子は、相互作用しながら振動していることが、明らかになった。このことは、ハイドレートが、高濃度水素貯蔵材料として有用であることを示している。

Table.2 捕捉された分子と (H₂O)₂₀ クラスタの平均酸素原子間距離の関係

クラスターを構成する20個の水分子の酸素原子間の平均距離が、捕捉されたゲスト分子によって、どのように増減するかをTable 2に示す(計算レベルはB3LYP/6-31G(d)である)。捕捉される分子により、かご(Cage)の大きさが増大するケースと縮小するケースがあることを示している。クラスターのサイズが水20分子、24分子、28分子と大きくなったときに、捕捉された分子の振動数がどのように変化するか、また、何個の分子が捕捉可能なのかについても検討した。

species	R _{0...0} (Å)
N ₂ O	2.7480
H ₂ S	2.7445
2(H ₂)	2.7440
CO ₂	2.7416
H ₂	2.7404
CH ₄	2.7392
Vacant	2.7374
NH ₃	2.7352
N ₂	2.7321
CO	2.7303

reference

1. H. Tachikawa, T. Iyama, Int. J. Quantum Chem. 102, 230-238 (2005).