

【序】

水素ハイドレートは、氷の結晶構造内に水素が存在するために燃やしたときに水しか発生しない環境に優しいエネルギー源であり、次世代エネルギーの有望な候補の一つとしてメタンハイドレートと共に注目されている物質である。水素ハイドレートは1990年代に高圧実験によって発見され、その後高い圧力から低い圧力に向かって異なる構造が見つかってきた。水分子のつくるネットワークの構造にクラスレートハイドレート構造と呼ばれるものがある。この構造は5角形と6角形が組み合わさってできた12~16面の多面体で水分子がガス分子を包み込んでつくる結晶構造のことで、またケージ構造とも呼ぶ。このケージ構造はゲスト分子が中に詰まったときにのみ安定な構造である。水素のクラスレートハイドレート構造の合成には高い圧力が必要なため他のゲスト分子(メタンなど)のクラスレートよりも発見が遅れた。また、高圧の氷には多数の結晶構造が存在するがこの中で水素分子よりも大きな空隙を持つ構造の氷には氷II、氷Ic、氷Ihの3種類がある。この内、氷II、氷Icはfilled ice(充填氷)構造が生成できる。ここで充填氷構造とは空隙サイトの大部分に水素分子が充填されている構造である。氷Ihでは水素の圧力を上げてても充填率は11%が限界であるので充填氷構造とは言わない。この水素ハイドレートは物質自体が安価な物質で構成されているが、この充填氷を安定させるには高圧力が必要である。充填氷Ic構造は、液体窒素温度ならば室温において200MPaまで安定に存在できる[1][2]。常温、常圧下で充填氷の構造が安定となれば代替エネルギーとしての可能性は飛躍的に高まるであろう。

一方、水素ハイドレート中の水素分子は一つの空隙中に静止しているわけではなく非常に速い速度で氷の空隙間を動き回っていることが実験より示唆されている[3]。水素分子の拡散係数は通常の固体中のものと比べて桁違いに大きく、むしろ液体に近い値を持つ。このことより拡散過程の活性化エネルギーが低いことが予想される。つまり、この水素ハイドレートが他の固体の物質と比べて何か特徴的な構造の特性を持つと予期され、この特性は水素の放出や再吸収に関する重要な示唆を与えるであろう。本研究では、水素ハイドレートの分子動力学計算を実施し、その性質の解析を行った。

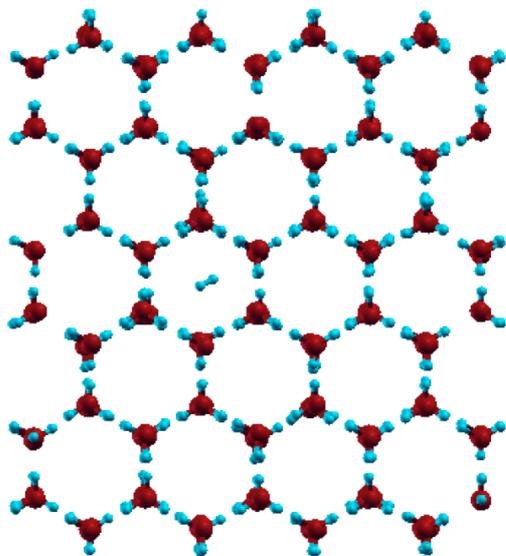
【計算方法、結果】

本研究では、水分子のモデルにはq-TIP4P/F[4]を用いた。このq-TIP4P/Fは、分子間相互作用に剛体モデルのTIP4P/2005[5]のパラメーターを用いたフレキシブルモデルである。水素分子は実験値を再現するように分子内パラメーターを設定したフレキシブルモデルを用いる。分子間相互作用パラメーターについては先に剛体モデルに採用されているものを

用いた[6]。水分子の分子内相互作用は、酸素と水素の結合の伸縮を表すためにモースポテンシャルを使用するが、テーラー展開し4次までの式としたものを扱い、また結合角に関するポテンシャルは調和型の関数を用いた。水素分子も分子内相互作用に水分子と同様に修正したモースポテンシャルを使用する。分子間相互作用は水分子の酸素-酸素間と、水分子の酸素-水素分子の重心間にLJポテンシャルタイプの相互作用をする。酸素-水素(重心)間でのLJポテンシャルのパラメーターにはローレンツ・ベルテロー則を用いた。部分電荷としては、水分子は水素原子にプラスの電荷がありOサイトにマイナスの電荷がある。水素分子は水素原子にプラスの電荷があり重心の位置にマイナスの電荷がある。水素分子の平衡構造において実験で得られている四重極子モーメントの値を再現するように部分電荷の大きさは決められている。電荷のあるサイト同士でクーロン相互作用をし、クーロン相互作用の計算にはエワルド法を用いた。

氷の構造には氷Ihを用いた。全水分子数は288個である。水素分子をその中に一つ入れた状態での分子動力学計算を行った。運動方程式の数値解法には速度ベルレ法を用い、時間刻みを0.1fsとした。温度制御にはNose-Hoover chain法を用いた。

下図に平衡化後の、水素ハイドレートのスナップショットを示す。氷の空隙に水素分子が収まっている様子が見て取れる。分子動力学計算の解析結果は当日示す。



水素ハイドレートのスナップショット

【参考文献】

- [1]奥地拓生, 日本惑星科学会誌, **16**, 24 (2007) .
- [2]W.L.Mao, C.A.Koh, and E.D.Sloan, Phys. Today 42 October 2007 .
- [3]H. L. Strauss, Z. Chen, and C.-K. Loong, J.Chem. Phys, **101**, 7177 (1994) .
- [4]S. Habershon, T.E.Markland, and D.E.Manolopoulos, J.Chem.Phys, **131**,024501 (2009) .
- [5]J. L. F. Abascal, and C. Vega, J.Chem. Phys, **123**, 234505 (2005)
- [6]S.Alavi, J. A. Ripmeester, and D. D. Klug, J. Chem. Phys, **123**, 024507 (2005) .