

水素ハイドレート中に存在する空ケージの構造とダイナミクス

(明大院・理工) ○伊東 雄, 深澤 倫子

【序論】

クラスレートハイドレート（以降、ハイドレートとよぶ）は、水分子が作るかご状のホスト格子中にゲスト分子を取り込むことで安定化する包接水和物結晶である。ハイドレートは、その包接特性により、安定かつ高密度に気体分子を貯蔵可能であるため、様々な分野での応用が期待される。特に、ゲスト分子を水素とする水素ハイドレートは、クリーンエネルギーである水素の貯蔵媒体として近年注目を集めている。水素ハイドレートの実用化を実現するためには、水素分子の包接・放出過程を理解することが不可欠であるが、その素過程であるケージ間の分子拡散のメカニズムについては明らかでない。

本研究では、分子拡散のメカニズムを解明することを目的として、空ケージを含む水素ハイドレートの分子動力学計算を行った。この結果を基に、空ケージの構造と空ケージ周辺に存在するゲスト分子の挙動を解析した。

【実験】

水素ハイドレートのホスト格子は、II型構造と呼ばれる立方晶系（空間群 $Fd3m$ ）をとる。このII型構造の単位格子は、136個の水分子から成る8個の16面体（以降、Lケージとよぶ）と16個の12面体（以降、Sケージとよぶ）によって構成される。従って、全てのケージに1分子ずつ水素が存在する場合、組成は $H_2 \cdot 5.7H_2O$ となる。本研究では、水分子1088個から成る $2 \times 2 \times 2$ のユニットセルを格子とする計算系を用いた。従って、水素の数が192個の場合に占有率 $\theta = 100\%$ となる。本研究では、計算系として、(1) 両ケージの占有率が100%の系、(2) Lケージの占有率 (θ_L) が98.43%、Sケージの占有率 (θ_S) が100%の系、(3) $\theta_L = 100\%$ 、 $\theta_S = 99.22\%$ の系 (4) $\theta_L = 96.88\%$ 、 $\theta_S = 100\%$ の系の4種類を用いた。計算条件はNTPアンサンブルとし、圧力は220 MPa、温度は10、50、100、150、200、240 Kとした。

分子動力学計算には、プログラムMXDORTO[1]を用いた。原子間相互作用の計算には、KAWAMURAポテンシャルモデル[2]を使用した。また、計算ステップは0.4 fs/stepとした。解析には、系が十分緩和したと判断した時点から0.2 ns間のデータを用いた。

【結果と考察】

計算の結果、ホスト格子を構成する水分子の熱振動の振幅が、空ケージ周辺で増加することが明らかになった (Fig. 1)。また、図に示すように、空のLケージ周辺の水分子に比べて、空のSケージ周辺の水分子の方が、MSD値が大きく変化する傾向が得られた。この結果は、空のLケージに比べて空のSケージの方が、周囲の格子の構造やゲスト分子の運動に及ぼす影響が大きいことを示す。

さらに、空ケージ周辺の水分子の密度分布を解析した結果、Lケージ、Sケージ共に、水素の消失に伴ってケージが収縮していることが明らかになった。また、空ケージ周辺の水素分子の密度分布を解析した結果、空ケージに隣接したLケージ中の水素分子の平均位置が空ケージ側に移動していることが分かった。このことから、Sケージに比べてLケージの方が周囲に存在する空ケージの影響を受けやすいと考えられる。本研究の結果から、空のSケージに隣接したLケージ中の水素分子が最も分子拡散しやすい状態にあることが示唆される。

以上の結果を基に、空ケージ周辺の構造歪みと、この歪みが分子拡散に及ぼす影響について議論する。

[1] K. Kawamura, MXDORTO, Japan Chemistry Program Exchange, #029

[2] T. Ikeda-Fukazawa, Y. Yamaguchi, K. Nagashima, and K. Kawamura, Journal of Chemical Physics 129 (2008), 224506

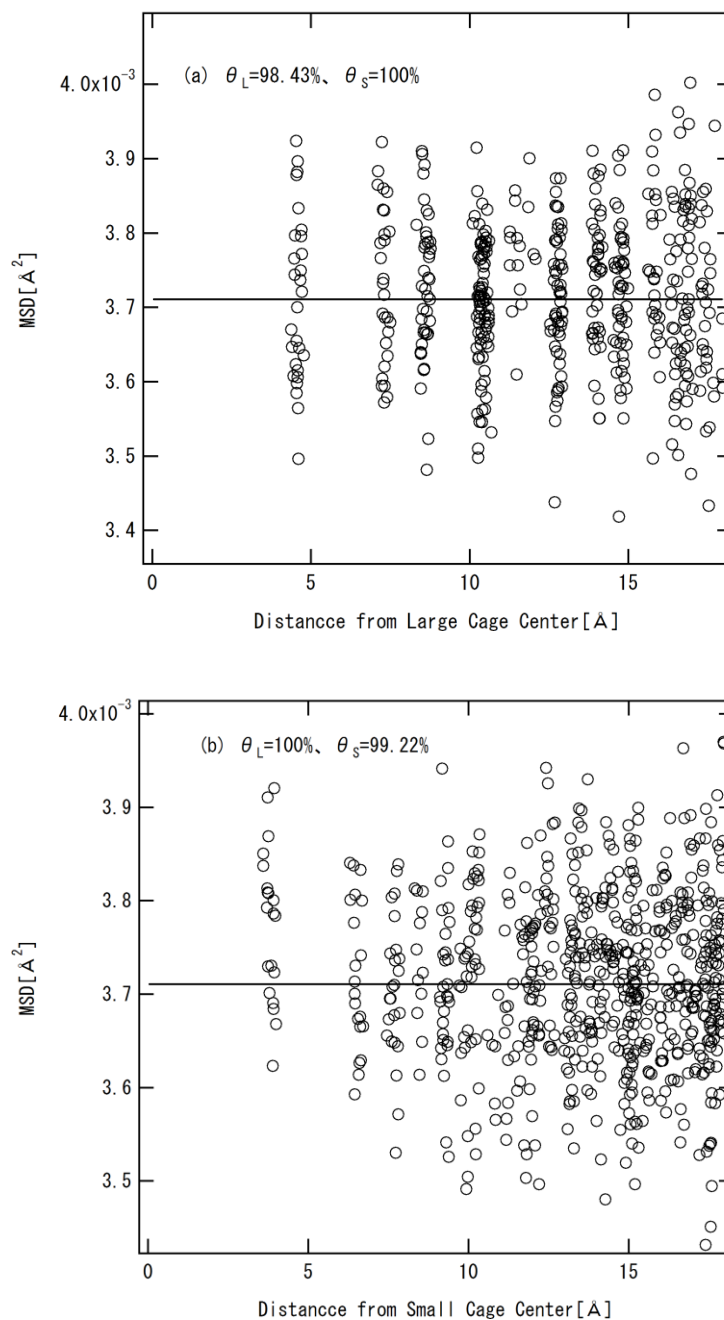


Fig.1 温度 10K における水素ハイドレート中の水分子の MSD 値の空ケージ中心からの距離依存性。実線は $\theta = 100\%$ の場合の平均 MSD 値を示す。