

## 水素ハイドレートにおけるケージ構造の占有率依存性

(明治大院・理工) 伊東 雄, 深澤 倫子

## Dependence of cage occupancy on cage structure of hydrogen hydrate

(Meiji Univ.) Yu Ito, Tomoko Ikeda-Fukazawa

## 【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、水分子によって構成されるかご状の格子（ケージ）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、エネルギー資源となる気体分子の輸送媒体や貯蔵媒体として期待されている。近年特に、水素をゲストとする水素ハイドレートが、クリーンエネルギーである水素の貯蔵媒体として注目される。

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 個の水分子から成り、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。ハイドレートは非化学量論物質であるため、ケージ中のゲスト分子の含有率（ケージ占有率）は、温度・圧力等の熱力学条件に依存して変化する。水素ハイドレートの場合、温度 160 K、圧力 200 MPa の条件で、最大のケージ占有率（L ケージの占有率  $\theta_L$ ）= 4、S ケージの占有率  $\theta_S$ ）= 1）になると報告されている[1]。水素ハイドレートの実用化を実現する上で、現存の水素貯蔵媒体の水素重量比を超える高いケージ占有率を有するハイドレートの生成・保管法を確立することが重要となるが、最大ケージ占有率の達成条件や熱力学条件の変化に伴う占有率の変化の過程には不明な点が多く残されている。さらに、包接するゲスト分子の運動状態や占有率の変化に伴ってホスト格子に歪みが発生することが分かっているが[2]、複占有に伴うケージ歪みおよび歪みに起因した構造安定性の変化については明らかではない。

本研究では、ケージ間の分子移動の誘因となるケージ複占有のメカニズムを解明することを目的として、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、ケージ占有率の変化に伴うホスト格子の構造歪みを解析した。

## 【実験】

本研究では、水分子 1088 個から成る  $2 \times 2 \times 2$  の 8 ユニットセルを格子とする計算系を用いた。ケージ占有率については、 $\theta_S$  を 1 に固定し、 $\theta_L$  を 1-4 の範囲で 1 刻みに変化させた。計算条件は NTP アンサンブルとし、圧力は 220 MPa、温度は 10K とした。

分子動力学計算には、プログラム MXDORTO[3]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[4]を使用した。また、計算ステップは 0.4 fs/step とした。

### 【結果と考察】

ケージを構成する水分子の密度分布の変化を解析した結果、L ケージ、S ケージ共に、L ケージの占有率の増加に伴ってケージが膨張し、構造歪みが大きくなることが明らかになった (Fig. 1)。L ケージ中にゲストとして包接される水素分子は、複占有によりケージ中心から外側に外れて分布する。このことから、L ケージの構造歪みについては、包接する水素分子と水分子との反発相互作用によって引き起こされたものであると考えられる。一方、1 個の水素分子のみを包接する S ケージの膨張については、L ケージの膨張に伴う水分子の配置の変化に起因したものであると考えられる。

さらに、ケージを構成する水分子の熱振動の変化を解析した結果、L ケージ、S ケージ共に、L ケージの占有率の増加に伴い、熱振動の振幅が減少することが分かった。高占有率の状態では格子の構造歪みが増大しているにも関わらず熱振動の振幅が減少することから、複占有のハイドレートに発生する格子歪みには構造安定化の効果があると考えられる。

以上の結果を基に、占有率の増加に伴うケージの構造歪みのメカニズムについて議論する。

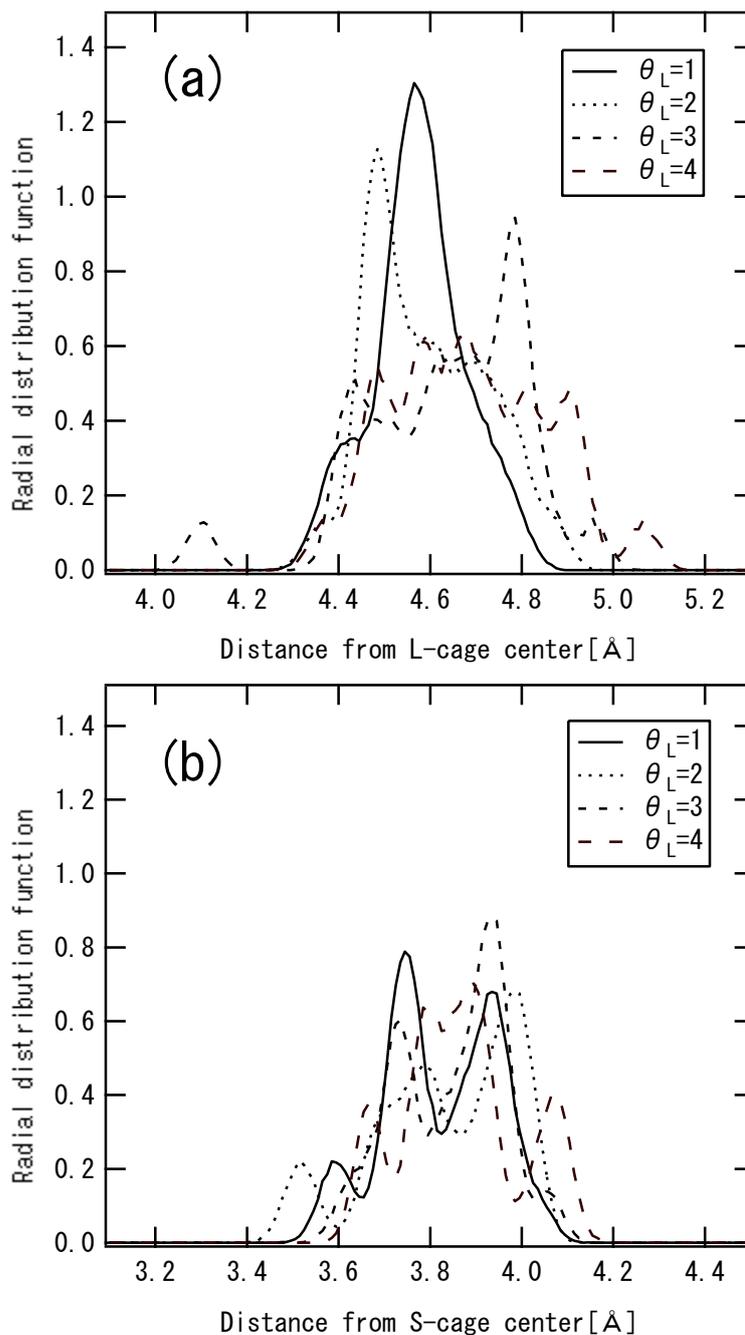


Fig.1 (a)L ケージ、(b)S ケージを構成する O 原子の密度分布。

[1] K. A. Lokshin, Y. Zhao, D. He, W. L. Mao, H. K. Mao, R. J. Hemley, M. V. Lobanov, M. Greenblatt, Phys. Rev. Lett., 93, (2004) 125503

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

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

[4] N. Kumagai, K. Kawamura, and T. Yokokawa, Mol. Simul. 12 (1994) 177.