

3P123

分子動力学法を用いた水素ハイドレートの研究

(金沢大院・自然) 東 真史, 三浦 伸一

A molecular dynamics study on hydrogen hydrate

(Kanazawa Univ.) Masashi Higashi, Shinichi Miura

【序】

クラスレートハイドレート構造と呼ばれる、水分子が水素結合によりかご状の構造をとり、その中に通常はガスとして存在する分子（ゲスト分子）を取り込むことができる構造がある。ガス分子と水分子の間には化学結合は存在せず、ガス分子と水分子との相互作用でゲスト分子を閉じ込めている。このハイドレートに水素分子が取り込まれたものが水素ハイドレートである。また、水素が氷の様々な多形に取り込まれた構造が知られている。水素ハイドレートは水素の貯蔵物質として期待されており、環境に優しいエネルギー源として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[1]。

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おらず、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[2]。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特性を持つことが予想される。本研究では、水素ハイドレートの経路積分分子動力学計算 (PIMD) を実施し、その性質の解析を行った。

【計算方法】

本研究では、水分子のモデルにはq-TIP4P/F[3]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[4]のパラメーターを用いた4サイトのフレキシブルモデルである。水素分子はフレキシブルモデルを用いる。水素分子の分子間相互作用のパラメーターには剛体モデルに採用されているものを用いた。水分子内の相互作用はモースポテンシャルをテーラー展開し4次までの式としたもので表す。水素分子のH-H結合の相互作用にも同様に修正したモースポテンシャルを用いる[5]。また、水分子はH-O-H結合角に関するポテンシャルには調和型の関数を用いた。分子間相互作用は水分子の酸素-酸素間、水分子の酸素-水素分子の重心間でLJポテンシャルタイプの相互作用をする。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。電荷のあるサイト同士でクーロン相互作用をし、クーロ

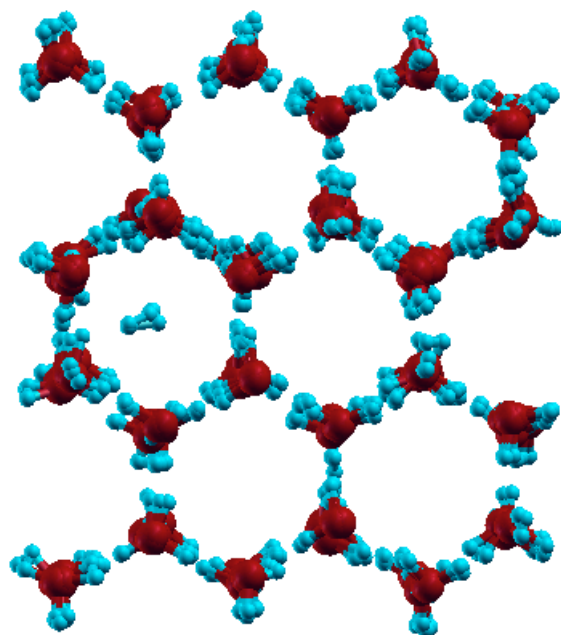
ン相互作用の計算にはエワルド法を用いた。計算方法としては経路積分分子動力学法を用いた。離散化した経路積分表示により、分配関数は

$$Z_M(\beta) = \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3NM}{2}} \int \cdots \int \left\{ \prod_{i=1}^N \prod_{s=1}^M d\mathbf{r}_i^{(s)} \right\} e^{-\beta W_M(\mathbf{r}_i^{(1)}, \dots, \mathbf{r}_i^{(M)})}$$

となる。またこのときの W_M は、

$$W_M(\mathbf{r}_i^{(1)}, \dots, \mathbf{r}_i^{(M)}) = \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^M \frac{1}{2} m\omega_M^2 (\mathbf{r}_i^{(s)} - \mathbf{r}_i^{(s+1)})^2 + \frac{1}{M} V(\mathbf{r}_1^{(s)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(s)})$$

である。これは、温度 T における各分子 M 個のサイトからなる N 個の環状高分子の系の相互作用と等しい。各サイトは最隣接のサイトとバネで結合されており、分子間では同じラベルのサイト間のみに元の相互作用の $1/M$ 倍の相互作用をする。ここで、高分子の各サイトに仮想的な運動量と質量を導入し、運動方程式を導き、分子動力学計算 (MD) を実行する。



図：平衡化後のスナップショット

氷の構造には氷Ihを用いた。全水分子数を96個とした。そして、氷の中に水素分子を一つ入れた状態で計算を行った。温度は100Kとし、温度制御には能勢-Hoover鎖法を用いた。左図は平衡化後のスナップショットを示す。計算結果、解析結果は当日示す。

参考文献

- [1] W. L. Mao, C. A. Koh, and E. D. Sloan, Phys. Today 42 October 2007 .
- [2] H. L. Strauss, Z.Chen, and C.-K.Loong, J. Chem. Phys, **101**, 7177 (1994) .
- [3] S. Habershon, T. E. Markland, and D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys, **131**, 024501 (2009) .
- [4] J. L. F. Abascal, and C. Vega, J. Chem. Phys, **123**, 234505 (2005) .
- [5] J. Schaefer, W. A. Lester Jr, D. Kouri, and C. A. Wells, Chem. Phys. Lett. **24** (1974) .