

■はじめに■

ガスハイドレートは、水分子が形成するカゴ状構造の中にガス分子を取り込んだ氷状の包摂化合物 (Clathrate Hydrate) で、取り込まれたガスにより、水素、メタン、および CO_2 ハイドレート等の種類がある。水素は環境への負荷が少ない理想的な燃料ではあるが、管理が難しく、ハイドレートの形状で貯蔵する方法が注目されている。また、メタンなどの天然ガスハイドレートも高緯度地帯の永久凍土下や日本周辺を始めとする各地の深海底に膨大に存在し、新しいエネルギー源として期待されているが、不安定化により地球温暖化を加速したり、海底地滑り等の災害をもたらす危険性もあり、長期的地球環境変動に与える影響も心配されている重要な物質である。その開発、利用に先立って、構造・電子状態および動的挙動などの基礎データの研究が求められている。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、量子計算、汎関数密度理論計算および分子動力学的研究を進めている[1-3]。

今回、氷格子中に閉じ込められたメタンおよび大気中分子(H_2)の電子状態や動的挙動を量子化学計算、汎密度関数理論計算、および分子動力学計算により明らかにしたので報告する。本講演では、氷クラスター中の CH_4 振動周波数を量子化学計算し、伸縮モードのレッドシフトの原因を報告する。また、有限温度での CH_4 分子の格子内振動 (格子内移動) およびイオン化拡散過程を我々が開発した ab-initio direct Trajectory 法[4]による結果も合わせて報告する[5]。

■計算方法■

氷クラスターのモデルとして $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ を用い、 CH_4 分子をクラスターの中心に置く構造を初期配置としてエネルギー勾配法にて構造を最適化した。計算は、ab-initio MO 法および汎関数密度法によりおこなった。また、温度 10K、50K および 100K での CH_4 分子の格子内振動 (格子内移動) および拡散過程を ab-initio direct Trajectory 法により計算した。計算においては、0.01ps の Bath relaxation time を導入し、系の温度が一定になる条件で、1ps のダイナミックス計算を行った。

■結果■

A. メタンハイドレート

Fig.1(A)に、 $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ クラスター中のトラップされた CH_4 分子の構造を示す。最適化した構造をもとに振動数計算を行ったところ、クラスター中の CH_4 の振動数は真空中の free CH_4 の振動数に対してレッドシフトを示した。また、ab-initio MD 計算の結果、 CH_4 はクラスターのなかで自由に回転していると結論された。この回転は、氷格子のフォノンモードと強くカップルしていることが示された。 CH_4 の電子状態として周囲の H_2O 分子への電子供与型となっている。このような動的挙動は、メタンハイドレートの電子状態を解明するうえで重要な要素の一つである。

B. イオン化後のダイナミックス

HF/3-21G(d)レベルで、 $\text{CH}_4(\text{H}_2\text{O})_{20}$ の構造を最適化し、その構造から垂直イオン化した後のトラジェクトリーを 500fs 追尾した。イオン化後のスナップショットを Fig. 1 に示す。最低イオン化エネルギーでのイオン化の場合、ホールは水クラスター中の 1 つの水分子に局在化した。時間ゼロの時のスピン密度を iso-surface 図で示す。

このクラスターの場合、スピンは、図中右下の水分子に局在化した。時間 160fs 後には、 H_2O^+ を取り囲むように周りの水分子が接近し、スピン分布は2つの水分子の間に非局在化する。500fs 後には、プロトンを配向した水分子が、 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ のプラス電荷と反発するため、系から蒸発した。

系のポテンシャルエネルギーの経時変化を Fig. 2(A)に示す。イオン化直後（時間ゼロ -10fs）に系のエネルギーが、8kcal/mol 低下する。これは、クラスター中の水分子がイオン化し、その Jahn-Teller 効果による変形のためにエネルギーが低下するためである。その後、エネルギーは徐々に低下し、100fs 後から急激に低下し、スパイク状に激しく振動する。これは、 H_2O^+ と周りの水分子1つが反応し、 $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{OH})$ 反応により、安定なイオン分子錯合体が形成するためである。Fig. 2(B)に、 H_2O^+ と脱離する H_2O （蒸発する水分子）の距離の経時変化を示した。距離は、イオン化直後、少し縮むが、140fs 後には、伸びていく。これは、水分子の1つが、錯合体形成後に徐々に系外へ蒸発することを示している。

■ References ■

- 1) Tachikawa, H., Abe, S., Iyama, T., Inorg. Chem., **2001**, 40, 1167.
- 2) Tachikawa, H., Abe, S., Iyama, T., J. Mol. Struct. **2001**, 538, 261.
- 3) Tachikawa, H., Shimizu, A., Bull. Chem. Soc. Jpn, **1999**, 72, 1496.
- 4) 田地川、放射線化学, **2001**, 72, 25. (総説)
- 5) Tachikawa, H., Iyama, T., Inorg. Chem., (submitted for publication).

