



Title	包接水和物の熱力学的安定性：空洞の多重占有
Author(s)	田中, 秀樹; 甲賀, 研一郎
Citation	低温科学, 64, 183-189
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/8332">http://hdl.handle.net/2115/8332</a>
Type	bulletin (article)
Note	3章 クラスレートハイドレート研究のフロンティア
File Information	TEION183-189.pdf



[Instructions for use](#)



# 包接水和物の熱力学的安定性

## ～空洞の多重占有～

田中 秀樹, 甲賀研一郎 岡山大学

van der Waals and Platteeuw 理論を拡張して、空洞の多重占有を理論的に取り扱えるようにした。空洞の多重占有の自由エネルギーの簡単な計算法を示し、それをアルゴン包接水和物構造IIの大きい空洞の二重占有に適用した。二重占有は 270 MPa 以上で重要になることが示された。

### 1. はじめに

ガス・ハイドレートまたは包接水和物と呼ばれる化合物は、室温程度で気体もしくは揮発性の液体が、水分子で出来た籠の中に取り込まれた固体の結晶である。包接水和物結晶は、水素結合した結晶格子の骨格をなす水分子（これをホストと呼ぶ）といくつかの空洞からできている。この空洞の中にガス分子（ゲスト）が取り込まれる。包接水和物の歴史は 19 世紀はじめの H. Davy による塩素ガス水溶液の固相への転移が容易であることの発見にまで遡る。19 世紀後半までに  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  などの包接水和物の発見や稀ガスや天然ガス包接水和物の発見と組成比の決定がなされてきた。20 世紀半ば過ぎまでに x-線回折による結晶構造の決定（構造 I と II）がなされた。

この包接水和物は、ゲスト分子に関しては非化学量論的であり、空洞が占有される割合が、温度と気相のゲストの分圧によって大きく変化する。従って、この包接水和物の安定性や生成・融解過程に関する理論的研究とそれに基づく物性予測は重要である。これらの問題に対する基礎理論では van der Waals と Platteeuw (vdWP)<sup>1,2)</sup> 以来 50 年の歴史があるが、経験パラメータに頼ることなく、幾つかの包接水和物の熱力学的安定性が予測されるようになったのは比較的最近である<sup>3,4,5)</sup>。特にゲストの存在によるホストへの摂動が、大きなゲスト分子の場合には解離圧などの予測に大きな影響を与えることが示された。ここでは、包接水和物の空洞の多重占有を、分子間相互作用からのみにより説明できることを示す<sup>6,7,8,9,10)</sup>。

### 2. 包接水和物の構造と分子間相互作用

格子を形成する水は、通常の水（六方晶水）と同様に、最近接の水分子と 4 本の水素結合をしている。しかし、ゲスト分子を収容する空洞が含まれているので、ゲスト

分子が全く存在しない仮想的な包接水和物の密度は氷よりも 10% 程度低い。そして、普通の包接水和物は、構造 I または II と呼ばれる結晶型をとる<sup>2)</sup>。包接水和物は一般には氷と似た性質を持つが、熱伝導率と熱膨張率は両者で大きく異なる。すなわち、包接水和物の熱伝導率は氷の半分程度であり、また氷では温度の上昇に伴って減少するのに対して、包接水和物ではアモルファスと同様に明確な温度依存性を示さない。また、包接水和物の熱膨張率は氷よりかなり大きい。これらのよく知られた構造はいずれも立方晶型で、格子定数はゲスト分子種により 0.1 Å のオーダーで変化する。単位格子は、構造 I（括弧内は構造 II）では 46（136）個の水分子、6（8）個の大きな空洞と 2（16）個の小さい空洞からなる。構造 I は、図 1 に示す通り水素結合で結ばれた大小 2 種類の空洞よりできている。構造 I では大きい空洞は 12 個の 5 員環と 2 個の 6 員環からの 14 面体であり、球対称からのずれが最も著しい。また小さな空洞は 5 員環からの 12 面体からなる。構造 II の大きい空洞は 12 個の 5 員環と 4 個の 6 員環からできた 16 面体である。

図 2 に示すように、各水分子は空洞をつくりながら、他の空洞をつくる水分子とも水素結合し、全体として立方晶型の結晶を形成している。包接水和物結晶は、普通の氷と同様に水素の位置はランダムであり、この水素の位置の無秩序性による残余配置エントロピーは通常の水の場合と同じく  $N$  分子系では  $Nk_B \ln(3/2)$  である ( $k_B$  は Boltzmann 定数)。ここでは、包接水和物 I と II および氷に対して、水素の位置が異なりかつ系全体の分極が 0 である構造を各 100 種類作り、その平均により自由エネルギーやその他の量を計算した。

ここでは、水-水の相互作用には TIP4P ポテンシャルを用いた<sup>11)</sup>。また、ゲストであるアルゴンは Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルであらわす<sup>12)</sup>。水とゲスト分子間では通常の Lorentz-Berthelot 組み合わせ則を適用する。

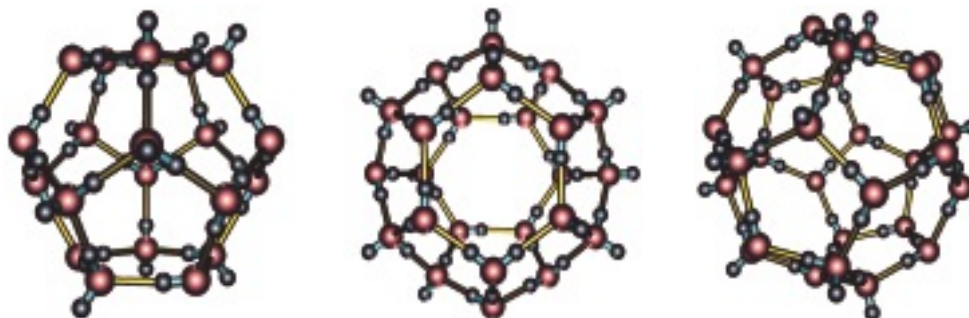


図1：包接水和物を構成する多面体. 12, 14, 16 面体.

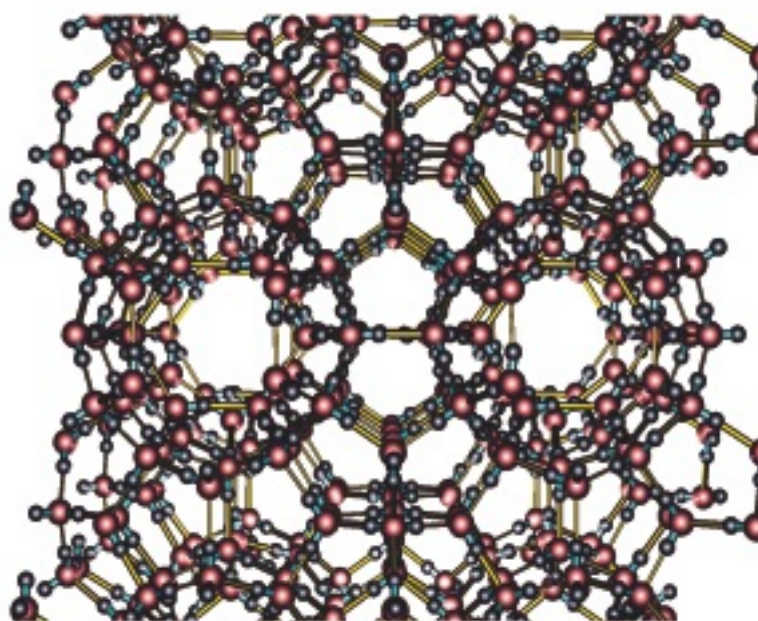


図2：包接水和物 I の構造.

### 3. 生成の平衡

包接水和物に対する物理化学的興味は、その生成の機構と安定に存在する条件を明らかにすることにある。包接水和物を実験室でつくり、その生成の条件を調べることは古くから行われている。ゲスト分子との混合により、高温では水から、また低温では氷から生成する。炭化水素などのゲスト種に対する生成反応は、水ではその低い溶解度のために、水ではゲスト分子との接触面に限られるため、いずれの場合にもガスとの界面で起こると考えられている。生成の機構とその速度を調べることは非常に困難であって、現在でも推測の域を出ていないが、温度や圧力に関する生成の条件については、多くのデータが蓄積されている。容易に理解できるように、ゲストの分圧が高いほど、温度が低いほど包接水和物は生成しやすい。包接水和物がガスと水に分解する時の気相のゲストの分圧（解離圧）は、ゲストの種類と温度に大きく依

存する。例えばメタンの解離圧は、温度が氷点の 27 気圧から、45°Cの 3200 気圧まで大きく変化する<sup>2)</sup>。そこで、分子間相互作用のみから個々の包接水和物の生成・解離の条件を明らかにすることができれば、複数のゲスト分子種の包接水和物の場合や高圧・低温など実験が困難な場合にも安定性が予言でき、その有用性は計り知れない。

van der Waals と Platteeuw は、以下の仮定をすることにより、統計力学に基づいて次の式を導き、分子間相互作用と安定性の関係を示した<sup>1)</sup>。彼らの仮定とは、(i) ホストである水の自由エネルギーは、空洞の占有状態の違いによっては左右されない。すなわち、格子はゲスト分子の存在により大きく歪むことも、格子振動が変化することもない。(ii) それぞれの空洞は、最大 1 個のゲスト分子を収容でき、ゲスト分子は空洞に局在化していて、隣の空洞に移動したりはしない。(iii) ゲスト分子どうしの相互作用は無視できる。(iv) 古典統計力学で系は記述できる。後に示すように、(i) の仮定のもとでは、固定さ

れた格子との相互作用だけを考慮すればよいと、ゲストの存在による自由エネルギーの変化の計算は非常に簡単になる。

#### 4. vdWP 理論と空洞多重占有への拡張

ここでは、構造IIのアルゴン包接水和物と氷が平衡にある場合を考える<sup>13)</sup>。まず最初に各空洞が最大一個のゲスト分子で占有されている場合のvdWP理論を簡単に記述しておく。 $N_g$ のゲスト原子(球対称)と $N_w$ 個の並進と回転の自由度を有する水分子系の分配関数 $Z$ は系全体のHamiltonian $\mathcal{H}$ を用いて、

$$Z = \frac{1}{\sigma^{N_w} N_w! N_g! h^{6N_w+3N_g}} \int_V d\mathbf{r}_w^{N_w} \int d\mathbf{p}_w^{N_w} \int_V d\mathbf{r}_g^{N_g} \int d\mathbf{p}_g^{N_g} \exp(-\beta\mathcal{H}) \quad (1)$$

のように表される。ここで $\mathbf{r}$ の積分範囲は系の体積全体 $V$ (水の場合には回転の自由度も含む)であり、また水の対称数 $\sigma$ は2である。また、 $\beta$ は $1/k_B T$ であり、さらに、 $T$ と $h$ は温度とPlanck定数である。仮定(i)により、 $Z$ は空の包接水和物と中のゲストの二つの項に分けられる。

$$Z = h^{-6N_w} \sigma^{-N_w} \int_V d\mathbf{r}_w^{N_w} \int d\mathbf{p}_w^{N_w} \exp(-\beta\mathcal{H}_w(\mathbf{p}_w, \mathbf{r}_w)) \times \sum h^{-3N_g} \int_V d\mathbf{r}_g^{N_g} \int d\mathbf{p}_g^{N_g} \exp(-\beta\mathcal{H}_g(\mathbf{p}_g, \mathbf{r}_g; \mathbf{r}_w^0)). \quad (2)$$

ここで $\mathcal{H}_w$ は水だけのHamiltonianを指し、 $\mathcal{H}_g$ は水とゲストの相互作用も含めたゲストのHamiltonianである。式(2)で重要な点はゲストの位置座標の積分は、固定された水座標 $\mathbf{r}_w^0$ の下で行われるということである。ここでの積分範囲は、各分子の振動により動く小さな領域 $v$ である。式(2)の中の和は、全ての可能なゲストの配置についてとられる。しかし、この積分は仮定(iii)の下では個々のゲストに対して別々に計算することができ、これは空洞の一個のゲストによる大小それぞれの空洞占有の自由エネルギー項 $\exp(-\beta f_i)$ または $\exp(-\beta f_s)$ となる。大きな $N_l$ 個の空洞と小さな $N_s$ 空洞にそれぞれ $n_l$ 個と $n_s$ 個のゲストを配分する場合の数は

$$\binom{N_l}{n_l} \binom{N_s}{n_s} \quad (3)$$

ただし $N_g = n_l + n_s$ である。このようにして、系全体の分配関数は

$$Z = \binom{N_l}{n_l} \binom{N_s}{n_s} \exp(-\beta A_w^0) \exp(-\beta n_l f_l) \exp(-\beta n_s f_s) \quad (4)$$

となる。ここで、 $A_w^0$ は空の包接水和物のHelmholtz自由エネルギーであり、式(2)のホスト部分の積分から得られる。与えられたゲストの化学ポテンシャル $\mu$ の下で、ゲスト分子の数は変わり得る。このときの大正準分配関数は $\exp(n_l \beta \mu + n_s \beta \mu)$ を分配関数に掛けて $n_l$ と $n_s$ についての和をとれば

$$\begin{aligned} \Xi &= \exp(-\beta A_w^0) \sum_{n_l=0}^{N_l} \binom{N_l}{n_l} \exp(\beta n_l (\mu - f_l)) \sum_{n_s=0}^{N_s} \binom{N_s}{n_s} \\ &\quad \exp(\beta n_s (\mu - f_s)) \\ &= \exp(-\beta A_w^0) [1 + \exp(\beta(\mu - f_l))]^{N_l} \\ &\quad [1 + \exp(\beta(\mu - f_s))]^{N_s} \end{aligned} \quad (5)$$

とあらわされる。この結果、平均のゲスト分子は

$$\begin{aligned} \langle N_g \rangle &= \frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)} = \frac{N_l \exp(\beta(\mu - f_l))}{[1 + \exp(\beta(\mu - f_l))]} \\ &\quad + \frac{N_s \exp(\beta(\mu - f_s))}{[1 + \exp(\beta(\mu - f_s))]} \end{aligned} \quad (6)$$

のように計算される。

大きい空洞の二重占有への拡張は以下のように行われる。大きい空洞の一重占有数 $n_l$ と二重占有数 $n_d$ と小さな空洞の一重占有数 $n_s$ に対して、その配分の場合の数は

$$\binom{N_l}{n_d} \binom{N_l - n_d}{n_l} \binom{N_s}{n_s} \quad (7)$$

であるので、正準分配関数は

$$\begin{aligned} &\binom{N_l}{n_d} \binom{N_l - n_d}{n_l} \binom{N_s}{n_s} \exp(-\beta A_w^0) \exp(-\beta n_d f_d) \\ &\quad \exp(-\beta n_l f_l) \exp(-\beta n_s f_s) \end{aligned} \quad (8)$$

で与えられる。大正準分配関数は、やはり $\exp(2n_d \beta \mu + n_l \beta \mu + n_s \beta \mu)$ を掛けて、 $n_d$ 、 $n_l$ 、 $n_s$ についての和をとることにより、

$$\begin{aligned} \Xi &= \exp(-\beta A_w^0) \sum_{n_d=0}^{N_l} \sum_{n_l=0}^{N_l - n_d} \binom{N_l}{n_d} \binom{N_l - n_d}{n_l} \\ &\quad \times \exp(\beta n_d (2\mu - f_d)) \exp(\beta n_l (\mu - f_l)) \sum_{n_s=0}^{N_s} \binom{N_s}{n_s} \exp(\beta n_s (\mu - f_s)) \\ &= \exp(-\beta A_w^0) [1 + \exp(\beta(2\mu - f_d)) + \exp(\beta(\mu - f_l))]^{N_l} \\ &\quad [1 + \exp(\beta(\mu - f_s))]^{N_s}. \end{aligned} \quad (9)$$

これにより、ゲスト分子の平均数が

$$\langle N_g \rangle = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)} = \frac{N_i [2 \exp(\beta(2\mu - f_d)) + \exp(\beta(\mu - f_i))] + \frac{N_s \exp(\beta(\mu - f_s))}{[1 + \exp(\beta(\mu - f_s))]} \quad (10)$$

となる。質量  $m$  のゲストの座標  $r_1$  に対する積分により、自由エネルギー  $f_i$  と  $f_s$  が

$$\exp(-\beta f_i) = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \int_v d\mathbf{r}_1 \exp[-\beta w(\mathbf{r}_1)] \quad (11)$$

のように計算される。ここで、 $w$  は一個のゲストと全てのホストの相互作用をあらわす。位置  $r_1$  と  $r_2$  にある二個のゲストの積分により、 $f_d$  が

$$\exp(-\beta f_d) = \frac{1}{2!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^3 \int_v d\mathbf{r}_1 \int_v d\mathbf{r}_2 \exp[-\beta(w(\mathbf{r}_1) + w(\mathbf{r}_2) + \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))] \quad (12)$$

のように計算される。ここで  $\phi$  は二個のゲスト間の LJ 相互作用である。

## 5. 二重占有も含めた高圧アルゴンの結果

計算機シミュレーションを基にした LJ 流体の状態方程式は、密度と温度の関数として知られているので、アルゴン流体の化学ポテンシャルを温度と圧力の関数として、以下のように求めた。ここで、アルゴンのサイズとエネルギーパラメーターは、0.3405 nm, 1.096 kJ mol<sup>-1</sup> とした<sup>12)</sup>。実在気体の化学ポテンシャルは、状態方程式を用いて計算される。まず、LJ 流体の圧力  $p(T, \rho)$  は、温度と密度の関数として表されているので、これを用いて各温度での相平衡圧力を求め、また Helmholtz の自由エネルギーを計算することができる<sup>14)</sup>。与えられた  $T$  と  $\rho$  における自由エネルギー  $f$  は理想気体部分と非理想部分の和として以下のように与えられる。

$$f = \int_0^\rho (p - \rho k_B T) \rho^{-2} d\rho + k_B T [\ln \rho (h^2 / 2\pi m k_B T)^{3/2} - 1]. \quad (13)$$

一成分系では化学ポテンシャル  $\mu$  は

$$\mu(T, p) = f + p/\rho \quad (14)$$

とあらわされ、これは状態方程式を解くことにより  $p$  の関数として与えられる。

ホストとゲストの相互作用とゲストの占める空間の大きさを理解するために、平衡位置に固定されたホスト(水)からできた空洞中のポテンシャルエネルギー曲線

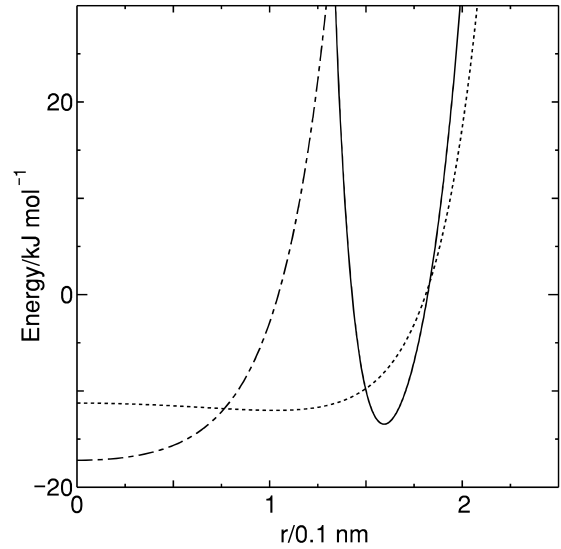


図3：アルゴンの空洞中のポテンシャルエネルギー曲線。実線；大空洞の二重占有，点線；大空洞の一重占有，一点鎖線；小空洞の一重占有。

を計算した。空洞の中心から距離  $r$  にあるときの、配向に関する平均  $\langle w(r) \rangle_\alpha$  を図3にプロットしてある。小さな空洞でのポテンシャルは単調に増加しているが、大きな空洞では極小位置は中心ではなく周辺に近いところにあることが分かる。 $\langle w_1(r) + w_2(-r) + \phi(2r) \rangle_{\alpha_1, \alpha_2}$  で定義される大きな空洞中での二個のゲストに対しても図3にプロットしてある。ここで中心からの位置  $r$  は、 $r = |r|$  である。これ以外の二個のゲストの配置も可能であるが、それらはエネルギーが高いので、自由エネルギーへの寄与に対しては無視できる。したがって、二重占有の場合のゲストのポテンシャル面は事実上この図で理解できる。二個のゲストが(安定に)存在できる空間は限られているが、これは  $w$  と  $\phi$  の極小位置の不釣り合いに因る。それでも、二個のゲストを収容できる空間は存在し、ゲストの化学ポテンシャル(圧力)が高くなれば、二重占有の可能性は高くなる。上記の自由エネルギーを基に、温度 213.15 K から 273.15 K までの範囲における解離圧と空洞の占有率の圧力依存性を調べた。空洞占有の自由エネルギー  $f_i$ ,  $f_s$  と  $f_d$  を表 I に示す。温度 273.15 K,  $f_d - f_i > \mu = -15$  kJ mol<sup>-1</sup> では二重占有は起こらないことが予想される。

ここで、生成解離の平衡は水とアルゴン流体および包接水和物で成立している場合のみを取り扱う。したがって、水と包接水和物の化学ポテンシャルは等しく、

$$\mu_i = \mu_c \quad (15)$$

である。ここで  $\mu_i$  と  $\mu_c$  は水と包接水和物の化学ポテン

シャルをあらわしている。空の（仮想的な）化学ポテンシャル  $\mu_c^0$  を上式両辺から引くことにより、

$$\mu_i - \mu_c^0 = \mu_c - \mu_c^0 \quad (16)$$

左辺は、それぞれの自由エネルギーが温度 0 K でのポテンシャルエネルギー、調和振動自由エネルギーと残余エントロピーの和であるとして容易に計算可能である。（非調和振動の自由エネルギーは、左辺が似た構造をもつ 2 種類の差であることから、その絶対値は小さいものと期待される。）また、これらの圧力依存性は比較的小さいと予想される。そのため、圧力依存性は無視して、温度の関数としてのみ表 I に示す。右辺は式(9)から

$$\mu_c - \mu_c^0 = -k_B T \{ \alpha_i \ln[1 + \exp(\beta(\mu - f_i)) + \exp(\beta(2\mu - f_d))] + \alpha_s \ln[1 + \exp(\beta(\mu - f_s))] \}, \quad (17)$$

のように計算される。ここで、 $\alpha_i$  と  $\alpha_s$  は水分子数に対する大きな空洞と小さな空洞の割合である。この式はアルゴンの化学ポテンシャルを含んでいるため、圧力依存性は非常に大きい。式(16)を満たす圧力  $p$  を求める。これが解離圧であり、その結果を図 4 にプロットした。ホストとゲストの単純なポテンシャルを考慮すれば、実験との一致は非常によい<sup>15)</sup>。アルゴンの理想気体または不完全気体の何れの取り扱いでも、解離圧は事実上変わらない。

空洞占有率を図 5 にプロットする。水と平衡にある場合には約 80% と 90% の小さい空洞と大きい空洞が占有されていて、二重占有は 1% 以下であり、解離圧の決定には二重占有は関与していない。二重占有は 10 MPa 以上で重要になって、例えば 273.15 K では、270 MPa 以上で二重占有が一重占有を超える。（理想気体として取り扱えば、これが 1 GPa で起きることから、高压では非理想気体としての扱いは必須である。）

ゲスト分子の動きは基準振動によりほぼ記述される<sup>16)</sup>。バネ定数の行列のなかでゲストに関与する部分だけを対角化することにより、ゲストの振動を近似的に分離できる。二次曲面の仮定から、この振動解析は大きな空洞の二重占有と小さな空洞に一重占有について行った。状態密度を図 6 にプロットする。ポテンシャルモデルの相違はあるにしても、分子動力学シミュレーションの結果と良く一致する<sup>17)</sup>。とくに、シミュレーションでの伸縮モードと同定される  $145 \text{ cm}^{-1}$  に対応するピークは、調和振動解析でも  $140 \text{ cm}^{-1}$  にあらわれている。

数値計算の負荷は極端に大きくなるが、二重占有以上の多重占有も同様にして安定性の計算に取り込むことができる。対応する大正準分配関数は、タイプ  $k$  の空洞が系全体に  $N_k$  ある場合に

表 I : 温度  $T$  (K) における空洞占有の自由エネルギー、大空洞二重占有 ( $f_d$ )、大空洞一重占有 ( $f_i$ )、小空洞一重占有 ( $f_s$ )、及び空の水和物と氷の化学ポテンシャル差 ( $\Delta\mu$ )。

$T$	213.15	223.15	233.15	243.15	253.15	263.15	273.15
$f_d$	-37.490	-38.762	-40.054	-41.365	-42.694	-44.041	-45.402
$f_i$	-25.699	-26.490	-27.286	-28.090	-28.899	-29.715	-30.585
$f_s$	-25.290	-25.882	-26.481	-27.089	-27.705	-28.329	-29.070
$\Delta\mu$	-0.799	-0.785	-0.772	-0.759	-0.745	-0.732	-0.719

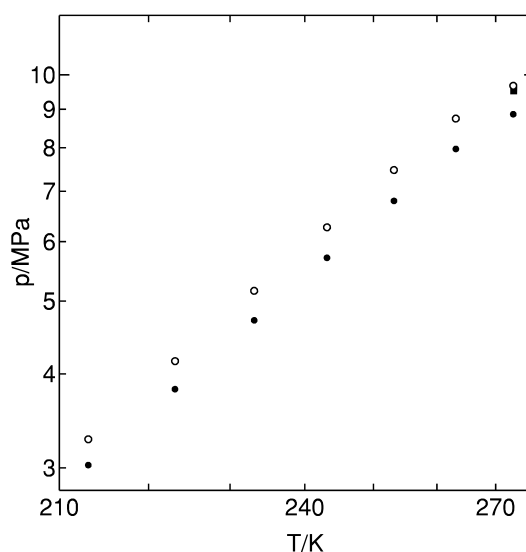


図 4 : アルゴンの解離圧, 白丸; 理論(アルゴンを不完全気体として化学ポテンシャルを計算) 黒丸; 理論(アルゴンを理想気体として化学ポテンシャルを計算), 黒四角 (実験値)。

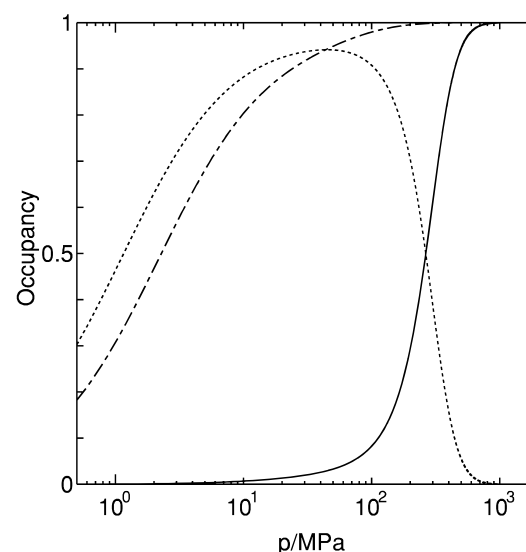


図 5 : アルゴン包接水和物構造 II の空洞占有率, 実線; 大空洞の二重占有, 点線; 大空洞の一重占有, 一点鎖線; 小空洞の一重占有。

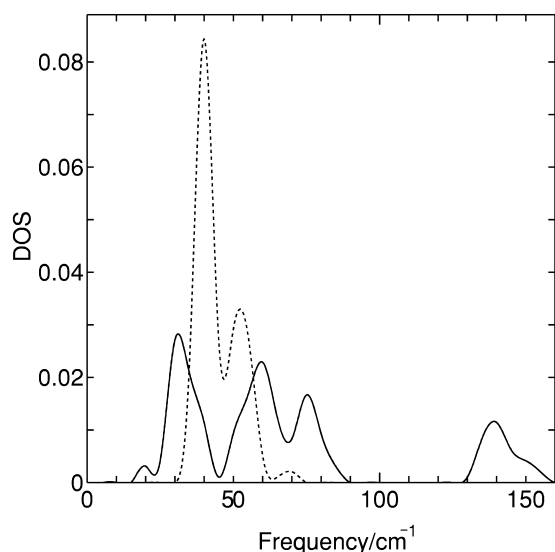


図6：ゲスト振動の状態密度。実線；大空洞の二重占有，点線；小空洞の一重占有。

$$\Xi = \exp(-\beta A_w^0) \prod_k \left[ \sum_{n=0}^{\infty} \exp(\beta(n\mu - f_{kn})) \right]^{N_k}, \quad (18)$$

とあらわされる。ここで  $f_{kn}$  は  $k$  タイプの一空洞当りの  $n$  個のゲストによる占有の自由エネルギーである。また、平均の空洞占有数は

$$\langle N_g \rangle = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)} = \sum_k \frac{N_k [\sum_{n=1}^{\infty} n \exp(\beta(n\mu - f_{kn}))]}{[\sum_{n=0}^{\infty} \exp(\beta(n\mu - f_{kn}))]}. \quad (19)$$

となる。ゲストに関する  $n$  重の積分により自由エネルギー  $f_{kn}$  は計算され

$$\exp(-\beta f_{kn}) = \frac{1}{n!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3n/2} \int_v \prod_i^n d\mathbf{r}_i \exp[-\beta(\sum_i^n w_k(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^n \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j))]. \quad (20)$$

とあらわされる。

## 参考文献

1) J. H. van der Waals and J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.* **2** (1959) p.1.

2) E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., Marcel Dekker, 1998.  
 3) H. Tanaka and K. Kiyohara, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) p.4098.  
 4) H. Tanaka and K. Kiyohara, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) p.8110.  
 5) H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) p.10833.  
 6) W. F. Kuhs, B. Chazallon, P. G. Radaelli, and P. Pauer, *J. Inclusion Phenomenon Mol. Recognit. Chem.* **29** (1997) p.65.  
 7) H. T. Lotz, J. A. Schouten, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) p.10242.  
 8) A. Y. Manakov, V. I. Voromin, A. V. Kurnosov, A. E. Teplykh, E. G. Larionov, and Y. A. Dyadin, *Dokl. Phys. Chem.* **378** (2001) p.148.  
 9) A. V. Kurnosov, A. Y. Manakov, V. Y. Komarov, V. I. Voromin, A. E. Teplykh, Y. A. Dyadin, *Dokl. Phys. Chem.* **381** (2001) p.303.  
 10) H. Tanaka, T. Nakatsuka, and K. Koga, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) p.5488.  
 11) W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) p.926.  
 12) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, 1954.  
 13) D. W. Davidson, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. S. Tse, and B. M. Powell, *Nature* **311** (1984) p.142.  
 14) J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett, and D. J. Tildesley, *Mol. Phys.* **37** (1979) p.1429.  
 15) R. M. Barrer and A. V. J. Edge, *Proc. Roy. Soc.* **A300** (1967) p.1.  
 16) A. Pohorille, L. R. Pratt, R. A. LaViolette, M. A. Wilson, and R. D. MacElroy, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) p.6070.  
 17) H. Itoh, J. S. Tse, and K. Kawamura, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.9414.

(2006年1月16日 改訂受付)

---

## Thermodynamic stability of clathrate hydrates

Hideki Tanaka  
Okayama University

Kenichiro Koga  
Okayama University

abstract:

We have extended the van der Waals and Platteeuw theory to treat multiple occupancy of a single cage of clathrate hydrates. We propose a simple way to calculate the free energy of multiple cage occupancy, and then apply it to an argon clathrate structure II in which a larger cage can be occupied by two argon atoms. It is found that double occupancy dominates over single occupancy when the guest pressure in equilibrium with the clathrate hydrate exceeds 270 MPa.

## 田中秀樹

〒700-8530 岡山大学 大学院自然科学研究科  
URL: <http://chem1.chem.okayama-u.ac.jp/~dmc/theoreticalchemJ.htm>  
e-mail: [htanaka@cc.okayama-u.ac.jp](mailto:htanaka@cc.okayama-u.ac.jp)  
Tel: 086-251-7769

## 甲賀研一郎

〒700-8530 岡山大学 大学院自然科学研究科  
URL: <http://chem1.chem.okayama-u.ac.jp/~dmc/theoreticalchemJ.htm>  
e-mail: [koga@cc.okayama-u.ac.jp](mailto:koga@cc.okayama-u.ac.jp)  
Tel: 086-251-7904