

# ガスハイドレート固溶体 (メタン+二酸化炭素混合ハイドレート)の 分子動力学シミュレーション

○赤松 直<sup>1</sup>, 河村 雄行<sup>2</sup>

<sup>1</sup>高知大学教育学部 (〒780-8520 高知市曙町 2-5-1)

<sup>2</sup>東京工業大学大学院理工学研究科 (〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

## 1. はじめに

ガスハイドレートは、水分子とガス分子とで構成された氷状の結晶であり、低温高压下の条件で安定して存在する物質である。水とメタンとで構成されているガスハイドレート、すなわちメタンハイドレートは新たな天然ガス資源として注目されているとともに、外惑星やその衛星の主要な構成成分と考えられている。また、水とCO<sub>2</sub>とで構成されるCO<sub>2</sub>ハイドレートは、二酸化炭素の固定化に役立つ可能性をもった物質である。メタンハイドレートとCO<sub>2</sub>ハイドレートとは固溶体をつくることが知られている(混合ガスハイドレート)。

本研究の目的は、混合ガスハイドレートの諸性質を分子動力学(MD)計算で再現&予言(予測)するとともに、諸性質のあらわれるメカニズムをミクロな原子レベルで考察することにある。構造I型(立方晶系)、構造II型(立方晶系)およびFilled ice構造(斜方晶系)のCH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>混合ハイドレートについて、結晶学的性質(格子定数)および熱力学的性質(モルエンタルピー)の組成依存を、いくつかの温度圧力条件下で調べた。

## 2. 分子動力学計算

### 2-1. 構造I型のCH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>混合ガスハイドレートの計算

構造I型の結晶構造においては、ガス分子の存在する場所が結晶内に2種類あり、それぞれSケージ(単位格子中に2個存在)およびMケージ(単位格子中に6個存在)とよばれている。CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>混合ガスハイドレートでは、これら2種類のケージに2種類のガス(CH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>)が分布していることになる。今回は、

- 1) 小さなSケージに小さなCH<sub>4</sub>分子が、大きなMケージに大きなCO<sub>2</sub>分子が完全に濃集して分布した固溶体
- 2) SケージとMケージにCH<sub>4</sub>分子とCO<sub>2</sub>分子が均等に入った固溶体
- 3) 小さなSケージに大きなCO<sub>2</sub>分子が、大きなMケージに小さなCH<sub>4</sub>分子が完全に濃集して分布した固溶体

を作成した。系内にはガス分子216個(Sケージ中に54個、Mケージ中に162個)、水分子1242個が含まれている。

作成したさまざまな組成(ガス分子の存在比)およびガス分子の分布様式の固溶体結晶について、温度圧力一定( $P=0.01, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$  GPa,  $T=100, 250, 300$  K)でMD計算を行うことによりマクロ量(格子定数, モルエンタルピー)を求めた。

なお、計算の際に使用した粒子間ポテンシャルは、H<sub>2</sub>Oの誘電率・拡散係数・密度、CH<sub>4</sub>およびCO<sub>2</sub>の振動スペクトル・密度・構造を再現するように経験的に決められたもの(河村)である。このポテンシャルモデルは2体中心力項+3体項からなり、前者はクーロン力、分子間力、近接反発力、および共有結合(動径方向)の効果を、後者は共有結合および水素結合の角度部分の効果を表現している。

### 2-2. 構造II型のCH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>混合ガスハイドレートの計算

構造II型の結晶構造においても、ガス分子の存在する場所が結晶内に2種類あり、それぞれSケージ(単位格子中に16個存在)およびLケージ(単位格子中に8個存在)とよばれている。これら2種類のケージに2種類のガス(CH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>)が分布していることになる。今回は、

- 1) 小さな S ケージに小さな CH<sub>4</sub> 分子が、大きな L ケージに大きな CO<sub>2</sub> 分子が完全に濃集して分布した固溶体
- 2) S ケージと L ケージに CH<sub>4</sub> 分子と CO<sub>2</sub> 分子が均等に入った固溶体
- 3) 小さな S ケージに大きな CO<sub>2</sub> 分子が、大きな L ケージに小さな CH<sub>4</sub> 分子が完全に濃集して分布した固溶体

を作成した。系内にはガス分子 192 個 (S ケージ中に 128 個, L ケージ中に 64 個), 水分子 1088 個が含まれている。

構造 I 型のとおり同じ粒子間ポテンシャルを使用し, さまざまな組成およびガス分子の分布様式の結晶について, 温度圧力一定 ( $P = 0.25 \text{ GPa}$ ,  $T = 100, 250, 300 \text{ K}$ ) で MD 計算を行うことによりマクロ量を求めた。

### 2-3. Filled ice 構造の CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> 混合ガスハイドレートの計算

Filled ice 構造においては, ガス分子の存在する場所は 1 種類のみである (単位格子中に 4 個存在)。上記と同じ粒子間ポテンシャルを使用し, さまざまな組成の結晶について, 温度圧力一定 ( $P = 5 \text{ GPa}$ ,  $T = 100, 250 \text{ K}$ ) で MD 計算を行なうことによりマクロ量を求めた。系内のガス分子数は 64 個, 水分子数は 128 個である。

3. 結果 今までに得られた特徴的な結果は以下の通りである。

#### 3-1. 構造 I 型および II 型の CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> 混合ガスハイドレート

- 1) 格子定数は結晶中の 2 種類のケージ (I 型では S ケージと M ケージ, II 型では S ケージと L ケージ) における CO<sub>2</sub> 存在率  $[\text{CO}_2 / (\text{CH}_4 + \text{CO}_2)]$  に応じて系統的に変化していく。特に小さいケージ中の CO<sub>2</sub> 分子の存在率が格子定数値に大きな影響を与える。
- 2) 大きな CO<sub>2</sub> ガスが大きなケージに優先的に入る構造の方が, CH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> が 2 種類のケージ均等に入った構造よりも安定である (図 1 参照)。
- 3) II 型結晶においては, 低温 (100 K および 250 K) において結晶中の CO<sub>2</sub> 存在率が高くなってくると, CO<sub>2</sub> 分子が自主的に選択配向を起こし, その結果, 結晶の対象性が立方晶系から正方晶系に低下する。

#### 3-2. Filled ice 構造の CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> 混合ガスハイドレート

この構造では, 固溶領域が限られており, 結晶中の CO<sub>2</sub> 存在率が約 20% 以上固溶すると構造が保てなくなる。構造を保つことのできる組成範囲内では, 格子定数は組成に応じて系統的に変化していく。

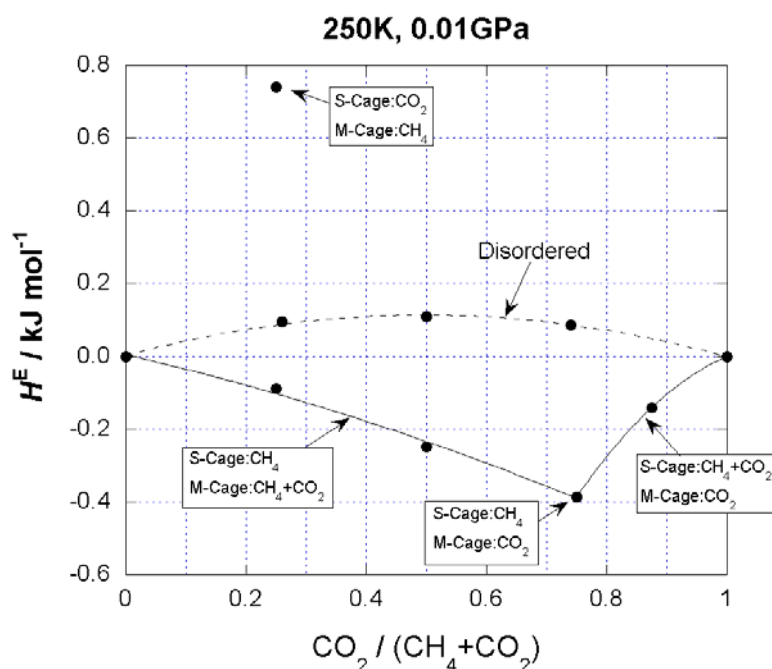


図 1. 構造 I 型 CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> 混合ガスハイドレートの混合の過剰モルエンタルピー  $H^E$ . 水 1 分子相当 (8/46)(CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) · H<sub>2</sub>O での計算値. CO<sub>2</sub> ガスが M ケージに優先的に入る構造 (図の実線) の方が, CH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> が 2 種類のケージ均等に入った構造 (図の点線) よりも安定である。