107

クラスレートハイドレート生成分解過程の 分子動力学シミュレーション

祁 影霞[○](都立大院), 太田 正廣(都立大学)

A Molecular Dynamics Simulation of the Nucleation Process of Methane Hydrate Yingxia QI and Masahiro OTA

ABSTRACT

A nucleation process of methane hydrate is numerically simulated using a molecular dynamics method with a modified MCY potential model in addition to a simple Lennard-Jones potential model. A single cubic unit cell of the fully-occupied hydrate I is supposed to be an object of research. It is shown that the hydrate is formed with the lowest potential energy at the corresponding temperature. The formation process can be divided into three stages that includes the dispersion of the gas molecules, the construction of the hydrate cavities, and the stabilization of the hydrate structure.

Keywords: Clathrate Hydrates, Nucleation, Molecular Dynamics Simulation, Energy

1. 緒 論

最近, 非在来型天然ガス資源として, 海底体積物中や永久凍土中に分布している天然ガスクラスレートハイドレートが注目されている。ガスクラスレートハイドレートを採掘し, 貯蔵, 運搬するには, ガスクラスレートハイドレートの生成と分解を自由に制御する必要がある。その基礎研究として, 本研究では, 天然ガスの主な成分である純メタンガスハイドレートの核の形成過程のシミュレーションを行うことにより, ハイドレートの生成と分解の機構を解明することを目的としている。

2. 計算方法

本報で用いた分子動力学手法は既報⁽¹⁾と同様である。すなわち, 一辺 12.0 Å 立方体の基本セルの中にランダムに混合された 48 個の水分子と 6 個のメタン分子を計算対象として, これに周期境界条件を与えた。水分子の分子間ポテンシャルに MCY⁽²⁾ポテンシャルを用い, 水分子とメタン分子の分子間ポテンシャルと, メタン分子の分子間ポテンシャルに L-J ポテンシャルを用いた。各分子に働く力およびモーメントを求めることにより, 各分子の運動を逐次計算した。計算は温度 275K の NVT アンサンブルで Verlet 法を用い, 時間刻み 0.4fs で 180ps まで行った。しかし, 途中の 80ps において, すべての分子の速度は一度ゼロに設定された。

3. 計算結果

Fig.1 はある時間点で計算セル全体の二次元表示である。図中の点線は H₂O 分子の水素結合を表し, メタン分

子は球で表されている。水素結合は初期条件の乱雑な状態から 180ps を経てハイドレートのケージが形成されているのが明確に示されている。

Fig.1 Variation of configuration in the cell

Fig.2 は系のポテンシャルの経時変化である。ポテンシャルが 160ps~180ps の間に, 最低移動平均値で定常状態に達すると考えられる。即ち, ハイドレートの結晶ができるとき, 系が安定になった。

Fig.3 は水分子が形成する五員環の数の経時変化である。計算結果は周期境界条件によって隣接するセルの水分子と形成された五員環も含める。そこで, その数は

160ps からハイドレートの結晶が形成された時, 理論数の48個より大きい. 図2, 3より, ポテンシャルが下がるとともに, ハイドレートの小ケージを形成する五員環の数が上がることがわかる.

Fig. 2 Potential variation with run time

Fig. 3 Variation of number of 5-membered rings

Fig. 4 Variation of pair distribution function for methane and methane molecules

Fig. 4 はメタン分子とメタン分子の二体相関関数の経時変化である. 二体相関関数とは, 距離 r に存在する粒子対の確率である. 図4より, メタン分子の分布状況は時間によりかなり変化することをわかった. 曲線の左点

の位置が最近接分子間の距離を表現し, 徐々に右へ移動した. 二体相関関数は最初無秩序状態から 180ps 後に一個の幅の狭いピークを示す. これはメタンが水の中に拡散し, 均一な分布に漸近することと意味する.

Fig. 5 Variation of pair distribution function for methane and oxygen in water

Fig. 5 メタン分子と水分子の酸素原子との二体相関関数である. メタン分子と酸素の二体相関関数はほぼ変わらないことがわかる. すなわち, 水分子はハイドレートが形成される間メタン分子の周りにほぼ一定の距離で存在している. その半径は 3.6 Å から 3.9 Å までの範囲内に变化した.

4. 結論

以上は, 水とガスの混合物の状態から, メタンハイドレートの核の形成過程が分子動力学法で数値解析された. 形成の全過程には, 水分子はメタン分子の周りにほとんど一定の距離を保持し, ハイドレートのケージを徐々に形成している. また, メタンは水の中に拡散する過程も明らかにされた. 実際に, 多くのシミュレーションによって, 水分子は, メタン分子が均一な分布に漸近した後, 12面体と14面体の構造の形成が始める. 従って, 形成過程が三個のステージに分けられる. 最初はメタンの拡散過程であり, 次は水分子同士が水素結合でメタン分子を中心としてハイドレートの籠状構造を作り, 最後はハイドレートの結晶が安定になる.

参考文献

- 1) 祁 影霞, 太田 正廣, 村上 和彦: 分子動力学法によるメタンハイドレート生成過程の動的シミュレーション, 可視化情報, Vol.19, Suppl. No.1 (1999) pp.179-182.
- 2) Matsuoka, O., Clementi, E., Yoshimine, M.: CI Study of the Water Dimer Potential Surface, J. Chem. Phys., Vol.64, No.4 (1976) pp.1351-1361.