

ガスハイドレート高圧相固溶体 (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

Molecular dynamics simulation of high-pressure phases of CH₄-CO₂ mixed hydrate

赤松 直 [1]; 河村 雄行 [2]

Tadashi Akamatsu[1]; Katsuyuki Kawamura[2]

[1] 高知大・教育; [2] 東工大・理・地球惑星

[1] Fac. Education, Kochi Univ; [2] Earth and Planetary Sci., Tokyo Inst. Technology

<http://akebono.ei.kochi-u.ac.jp/~akamatsu/>

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、低温高圧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CO₂とで構成されるCO₂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CO₂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。以前我々は、メタン + 二酸化炭素混合ハイドレート (構造 I 型, 立方晶系) 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 (赤松ほか, 2003)。今回は、その高圧相である構造 II 型 (立方晶系) および Filled ice 構造 (斜方晶系) について、同様のことを調べたので報告する。

2. 分子動力学計算

2 - 1. 構造 II 型混合ガスハイドレート 24(CH₄,CO₂) · 136H₂O の計算

構造 II 型の結晶構造においては、ガス分子の存在する場所が 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。CH₄ + CO₂ 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 (CH₄ と CO₂) が分布していることになる。今回は、

1) S ケージに CH₄ 分子が, L ケージに CO₂ 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 CH₄ 分子と CO₂ 分子が均等に入った固溶体3) S ケージに CO₂ 分子が, L ケージに CH₄ 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-cage 中に 128 個, L-cage 中に 64 個), 水分子 1088 個が含まれている。

経験的な粒子間ポテンシャル (河村) を使用し、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結晶について、温度圧力一定 (P = 0.25 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。

2 - 2. Filled ice 構造混合ガスハイドレート 4(CH₄,CO₂) · 8H₂O 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 GPa, T = 100, 250 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 II 型混合ガスハイドレート 24(CH₄,CO₂) · 136H₂O

格子定数値は S ケージおよび L ケージにおける CO₂ 存在率 [= CO₂/(CH₄+CO₂)] に応じて系統的に変化していくが、特に S ケージ中の CO₂ 存在率に敏感である。低温 (100 K および 250 K) において結晶中の CO₂ 存在率が高くなってくると、CO₂ 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。CO₂ ガスが大きな L ケージに優先的に入る構造の方が、CH₄ と CO₂ が S ケージと L ケージに均等に入った構造よりも安定である。

3 - 2. Filled ice 構造混合ガスハイドレート 4(CH₄,CO₂) · 8H₂O

この構造では、固溶領域が限られており、結晶中の CO₂ 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。