

DFT-MD によるメタンハイドレートのゲスト分子運動シミュレーション

(金沢大理)○井田朋智、松本大輔、加藤信彦、水野元博、遠藤一央

【序】メタンハイドレートはロシア、北米、また日本近海においても多量の存在が確認されている。その全量は熱量換算で石油に匹敵し、将来の代替エネルギー源として注目されている。しかし、常温・常圧では非常に不安定な物質なため、資源開発には分子レベルでの制御技術が不可欠である。現在、理論的研究において、古典分子動力学 (MD) によるハイドレートの物性解析が主流となっているが、この方法では水やメタン分子の電子状態に起因する吸着・解離過程や分子内振動および回転運動を同時に計算することは難しい。また、二粒子間のポテンシャルは経験パラメータに依存するため、混合ガスや新規物質に対するハイドレート研究も困難となる。

1985 年 Car-Parrinello[1]によって電子状態を考慮した分子動力学法 (第一原理分子動力学) が提唱された。この方法は密度汎関数法 (DFT) によって粒子間相互作用を考慮するため、分子間・分子内運動を同時に計算できる。しかし、多くの Car-Parrinello 法は平面波基底を用いるため、メタンハイドレートの様な結晶単位構造が大きなものには適さない。本研究の目的はハイドレート内のゲスト分子運動に注目し、DFT を用いた非 Car-Parrinello 型の MD 計算によりメタンハイドレート構造の安定性を解析する。

【計算方法】

・交換・相関ポテンシャルの検討

分子間相互作用の評価に用いる DFT 計算において、最適な交換・相関ポテンシャルを検討した。孤立波基底による MD 計算では基底関数重なり誤差 (BSSE) を考慮しないために、大きな基底関数を用いることで過剰な安定化エネルギーを生じる。従って基底関数と交換・相関ポテンシャルの組み合わせにより、過剰安定化を打ち消す必要がある。Fig.1 に様々な交換・相関ポテンシャルでのメタン-水分子間相互作用エネルギー曲線を示す。横軸の C-O 距離は、水分子の H-O-H 平面上に O...H-C を直線に配置したときの距離を現している。全ての DFT 計算は ADF プログラム [2] で行い、基底関数として double- ζ 型基底+分極関数 (DZP) を用いた。

比較として MP2/6-311++G(2d,2p)に BSSE を考慮したエネルギー曲線も示す。最も MP2 のエネルギー曲線と近い形を示した交換・相関ポテンシャルは BLYP であった。その他のポテンシャルは全て過剰な安定化エネルギーを示した。他の水-メタン分子配置においても同様の結果を得た。このことから DFT-MD 計算において、交換・相関ポテンシャルは BLYP を使用することとした。

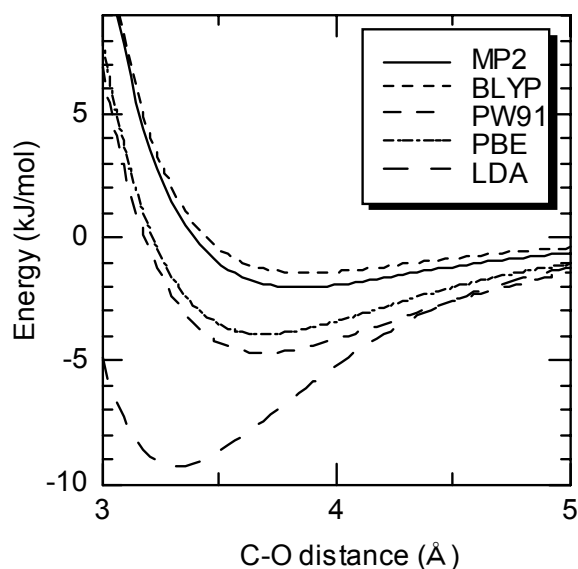


Fig.1 Intermolecular potential energy surfaces between water and methane.

・分子間・分子内運動のシミュレーション

DFT-MD 計算では分子運動のみ扱う古典 MD とは異なり、分子内振動も取り扱うために 1MD ステップの時間を短くとる必要がある。しかし、全体の時間発展を長くする場合、短い 1 ステップ時間は非常に多くのステップを要請する。そこで、水・メタン 1 分子のみの運動シミュレーションを行い、最適な 1 ステップ時間を検討した。MD 計算には速度ベルレ法を用い、系全体の初期運動エネルギーとして 5kcal/mol を与え、水とメタン分子の衝突過程をシミュレートした。Fig.2 に水-メタン分子の CO 距離とメタンの C-H 結合距離の時間変化を示す。シミュレーションは 1MD ステップ時間 (Δt) を 0.5~1.5fs まで変化させ計算した。水-メタン分子間距離の時間変化はどの Δt においても全く同じ軌跡となった (Fig.2(a))。メタン分子の C-H 結合距離変化は、どれも平衡結合距離 (1.096Å) を中心に振動運動することが再現できた。しかし、 $\Delta t = 1.5\text{fs}$ において、水とメタンが衝突した後の振動運動が破綻した (Fig.2(b))。さらに Δt が 0.5fs 以下の計算も行ったところ、0.5fs と全く同じ軌跡となった。これらのことから今回の MD 計算において、 Δt は 1.0fs 以下とした。

・ゲスト分子運動シミュレーション

モデル構造として、すでに報告されている結晶構造 (sI 型) 中の水分子が作る籠型クラスターを用いた[3]。籠型クラスターは、メタン分子 1 つに対して水分子 20 個で形成されている。分子動力学シミュレーションは速度ベルレ法を用い、粒子間相互作用はスレーター型孤立波基底 (DZP) を使用し、交換・相関ポテンシャルは BLYP として DFT 計算から求めた。DFT 計算は全て ADF プログラムを用いた。詳細な結果は当日報告する。

【参考文献】

- 1.R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- 2.Amsterdam Density Functional (ADF); <http://www.scm.com>.
- 3.E.D. Sloan, Jr., "Clathrate Hydrates of Natural Gases, Second Edition, Revised and Expanded", Marcel Dekker, Inc.: New York, 1998.

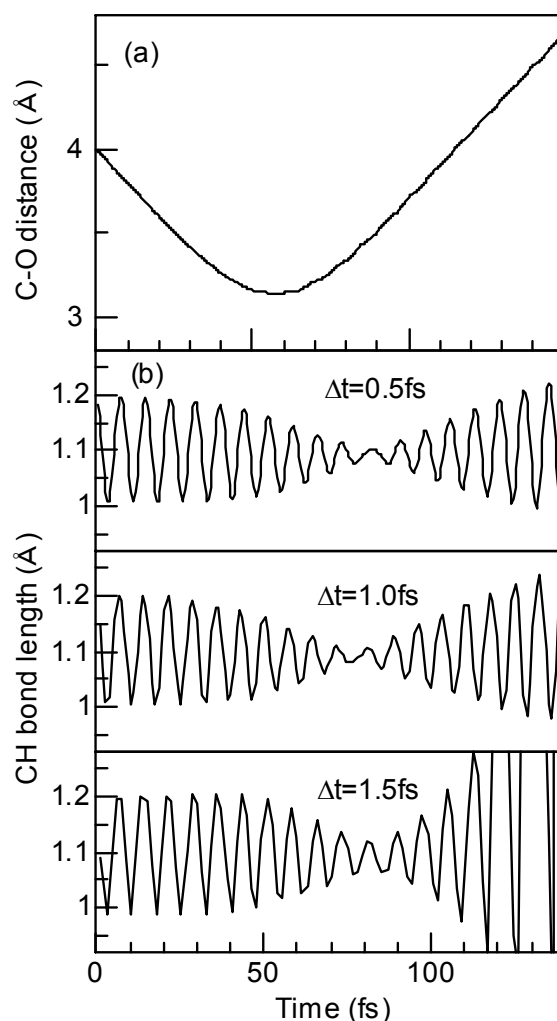


Fig.2 (a) Time dependence of the distance between water and methane molecules, (b) Time dependence of the C-H bond length in methane molecule.