

ガスハイドレートゲスト分子の分子動力学シミュレーション

(金沢大理) ○松本大輔、井田朋智、加藤信彦、水野元博、遠藤一央

【序】

ガスハイドレートは水素結合による氷状構造を形成する水分子からなる包接化合物で極地の永久凍土域や水深 500m 以上の海底に広く分布している[1]。自然界では空のガスハイドレートは見つかっておらず、第二の構成要素、ゲスト分子を含むことでその構造が安定化される。ゲスト分子の大きさにより二種類のハイドレート(Structure I ; sI, Structure II ; sII)構造が見つかった。sI ハイドレートはゲスト分子が比較的小さい時—例えば二酸化炭素やメタンのような分子—に形成する。より大きなゲスト分子—例えばプロパンのような分子—ではゲスト分子を閉じ込めるためにより大きな空隙を持つ sII 構造が必要とされる。両構造とも単純立方の結晶格子を持っていて、二つの異なるサイズの cage を含んでいる。図 1 に sI のユニットセルを示す。sI のユニットセルには水分子 20 個からなる small cage(12-hedron)二つと水分子 24 個からなる large cage(14-hedron)六つが含まれている[2]。

ガスハイドレートは体積にして約 180 倍もの天然ガスを閉じ込めることができるので将来のエネルギー源及び液化天然ガスにかわる新しい天然ガスの貯蔵・輸送手段としても期待されている。さらに温室効果ガスの削減方法に二酸化炭素ハイドレートの生成が含まれており、二酸化炭素ハイドレートがどのように生成し、成長するかという研究も行われている[3]。このような研究においてはハイドレートの動的性質の理解が重要となる。特に疎水性のゲスト分子がなぜハイドレート構造を安定化させているのかという疑問に答えるため、ハイドレート中でゲスト分子がどのような動的挙動を示すかという問題は興味深い。

これまでハイドレートの動的性質を研究するために分子動力学法が有力な方法として用いられ興味深い結果が得られている[4,5]。しかしこれらの分子動力学シミュレーションでは分子間相互作用を表すために古典的な有効ポテンシャルモデルが用いられており、経験的に分子間ポテンシャルのパラメータを与える必要がある。また、このポテンシャルは二体相互作用のみ考慮しているため、多体効果を正確に表せない。我々は経験ポテンシャルを用いることなく、また多体相互作用を考慮した分子動力学シミュレーションを行うために原子間(分子間)ポテンシャルを分子軌道計算によって求める。

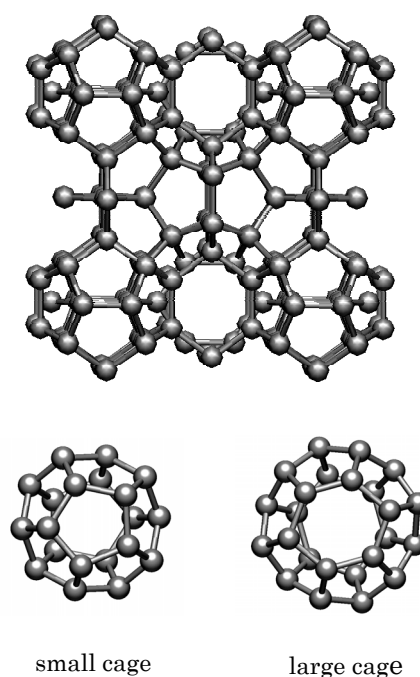


図 1 sI のユニットセルと sI を構成する二種類の cage

【方法】

sI ガスハイドレートのクラスターモデルを考え、ゲスト分子の種類を変えて NVT 一定の分子動力学シミュレーションを行い、ゲスト分子の運動の違い、small cage と large cage での運動の違い、温度によるゲスト分子の運動の違いを調べる。数値積分には予測子-修正子法を用い、温度を一定に保つために Nose の方法を用いる。分子(原子)間相互作用の計算には半経験的分子軌道計算を用いる。

【文献】

- [1] E. D. Jr. Sloan, "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 2nd ed. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1998.
- [2] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, J. Chem. Phys. **42** (1965) 2725.
- [3] R. Radhakrishnan, B. L. Trout, J. Chem. Phys. **117** (2002) 1786.
- [4] C. Moon, P. C. Taylor, P. M. Rodger, J. Am. Chem. Soc. **125** (2003) 4706
- [5] S. Horikawa, H. Itoh, J. Tabata, K. Kawamura, T. Hondoh, J. Phys. Chem. B **101** (1997) 6290