

# コンピュータ・シミュレーションによる メタンハイドレート物性値推算

中村和夫<sup>1)</sup>

## 1. 背景

地震探鉱により日本近海の海底下に分布していると見られているハイドレートおよびその下に閉じ込められている可能性のあるフリーガスの量は、我が国で6兆 $m^3$  (世界では250兆 $m^3$ )と試算されている。この量は日本の天然ガス消費量の150年分以上であり、将来の天然ガス資源として期待されている。

このような現状のもと天然ガス資源としての可能性を評価するため、我が国では世界に先駆けて資源エネルギー庁の第8次国内石油および可燃性天然ガス開発5ヵ年計画において1999年までに日本近海のハイドレートが存在する海底を探査・試掘する計画が策定された。ハイドレート物性の基礎研究を行うために、地質調査所と石油資源開発、東京ガス、大阪ガスの民間3社をメンバーとして官民連帯共同研究は今年3年目を迎える。

当社では、この結果を以降の探査・掘削・生産に活用してメタンハイドレートの資源としての開発に貢献し、将来のガス原料としての利用を目指している。

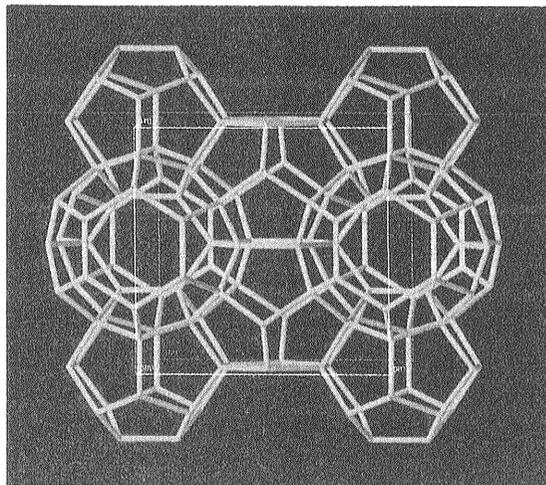
## 2. ハイドレートのモデル

メタンハイドレートは包接水和物とよばれる化合物で、外観は生成条件にもよるがシャーベット状である。包接水和物結晶は、水分子(ホストと呼ばれる)が水素結合によって結晶格子骨格をなしている。結晶中には空洞が存在しておりこの中にメタン分子(ゲスト分子)が取り込まれている。空洞すべてにメタンが詰まっているハイドレートを分解するとその体積の約170倍のメタンガスが得られる。このため、新資源という観点に留まらず、LNG(液化天然ガス)に代

わる貯蔵・輸送手段としても注目されている。

格子を形成する水分子は、通常の氷(六方晶)と同様に最近接の水分子と4本の水素結合をしているが、ゲスト分子の大きさによってI型構造またはII型構造と呼ばれる立方晶を作る。メタンハイドレートはI型構造で、単位格子は46個の水分子が14面体の空洞6個と12面体の空洞2個からなる。

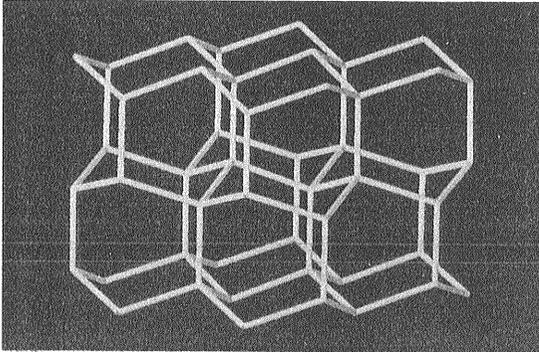
第1図はX線回折の結果の酸素間距離を基にI型構造をモデリングしたものである。各頂点には酸素原子が位置し、水素原子は各辺上(位置は、実験的には特定できない)に存在している。第2図は同じ定義で描いた氷のモデルで、構造の違いがわかりただけの思う。ハイドレートの図中の枠は単位格子の大きさ(一辺10Å)を示している。計算では、この単位格子と同じ大きさの枠をPBC(Periodic Boundary Conditions=周期的境界条件)セルとして定義している。第3図は、第1図からPBCセルを



第1図 ハイドレートのI型構造

1) 大阪ガス(株) 研究開発部基盤研究所：  
〒554 大阪市此花区西島6-19-9

キーワード：コンピュータ・シミュレーション，メタンハイドレート，物性値，分子動力学，MD法，MM法



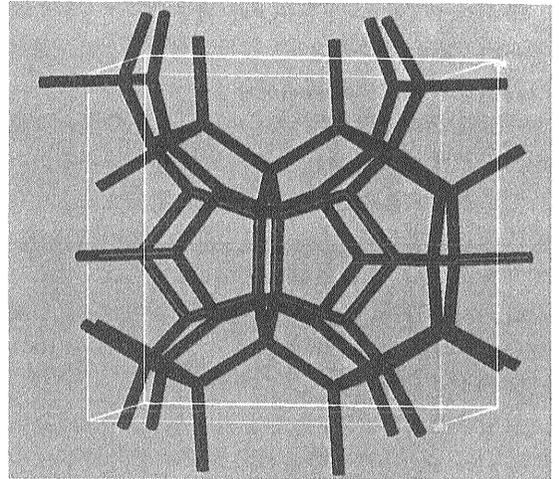
第2図 氷の結晶構造

切り出した状態を示す。周期的境界条件下では、セルは自身のコピーで取り囲まれている。コピーのセルもまたそのコピーに取り囲まれており、結局表示されているセルは1つだけであっても三次元的に非常に大きなモデルを取り扱っていることになる。計算化学では原子の数が増えると飛躍的に計算機の負荷が増える。一方、物性値の推算には大きなモデルにしないと端の分子の影響が大きくなってしまいため、このような取り扱いによって両方を満足させている。第4図は各酸素原子に水素原子を付加した状態である。各酸素と太いシリンダーで繋がっている水素は共有結合で結ばれており、細い線で結ばれている水素とは水素結合で繋がっている。実際にはハイドレートや氷中の水素はその中間の状態をとっていると考えられているが、現在の計算化学ではそれを正確に表せる関数はまだ定義されていない。ここでも、このような形でハイドレートを取り扱っている。また、口絵5は同じモデルをスペース・フィリングモデルで表したものである。各球の大きさはVan der Waals半径に基づいている。

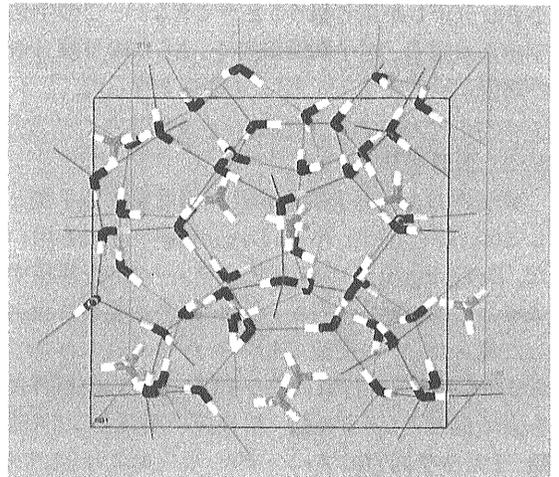
### 3. ハイドレートの物性値推算

#### 3-1 MD法とMM法

ある温度、圧力状態での物質の性状を求めるには、MD計算 (Molecular Dynamics) を行う。分子が「物」として示す性状は分子の運動に基づくものであるところから、系にその温度における分子の運動エネルギーを与えて、分子運動の状態を再現する手法である。この軌跡を解析していろいろな性状を計算することができると共に、分子間に不自然な歪み



第3図 単位格子モデル



第4図 メタンハイドレートの構造

が存在していた場合には、分子内の各原子の結合角度や結合長および分子間の距離を調整して、系全体を見た場合によりポテンシャル・エネルギーが低い状態になるように変化させてくれる。

またモデリング直後にいきなりMD計算を行うと、運動エネルギーを与えるときに系が急激な変化を起こして計算が収束できないことがある。計算が発散しないようにするためにMD計算の前には普通MM計算 (Molecular Mechanics) を行う。MM計算ではプログラムが持っているパラメータに基づいて系のポテンシャルエネルギーがミニマムになるように分子内の各原子の結合角度や結合長を適正な値に近づける。MM計算では温度因子は考慮しない。

モデルができると、各原子を表すパラメータや原子を結ぶ結合関数を決定しなければならない。通常の有機化合物や無機結晶ではデフォルトのパラメータや関数でほぼ間に合うが、ハイドレートの場合は現実の系がすでに計算化学の設定の枠外にあるため新たに設定する必要がある。特に水素結合が大きな要因を占めていると考えられるため、比較物質として氷を用いた。氷は各種の実験値が揃っていることから、その実測値を再現できるようにパラメータや関数をセットし、次にそれらを用いてハイドレートの物性値推算を行った。

水分子およびメタン分子を表すパラメータの算出には、*ab-initio*法と呼ばれる量子化学計算手法を用いた。この方法は電子の軌道関数を基に、実測値を介在させずに分子の状態を表せるが、今のところ小さな分子しか取り扱うことができない。この手法で求めた電荷、原子間距離等を、さらに赤外線分析の結果に合うようにパラメータ修正を行った。

### 3-2 計算手法

分子内および分子間の相互作用計算する手法としては、最もポピュラーなDreidingの方法を用いた。Dreidingのデフォルトのパラメータ群を使用する場合には不要であるが、今回のように独自に設定した場合は、どの関数の組み合わせが最も有効であるかを検討しなければならない。分子内の結合長を表す関数として6種類、結合角の関数として6種類、また分子間力のファン・デア・ワールス力として5種類の関数が用意されている。これ以外のクーロン力や水素結合については関数が固定されている。

組み合わせの最適化は次のようにして行った。すべての関数の組み合わせについて氷のモデルでMM計算を行い計算密度が実測値である0.932g/cm<sup>3</sup>に近い組み合わせを探した。この結果180ケースある組み合わせの中から5%の誤差範囲に収まる組み合わせとして37ケースが見つかった。さらにこの37ケース総てについて100 pico secondのMD計算(100000 stepの計算)を行ったところ、1ケースだけが発散せずに計算を終了できた。結合長としてHarmonic関数、結合角にはTheta-Harmonic関数、ファン・デア・ワールスにはPure Exponential関数という組み合わせであった。この時のMD計算後の密度は0.924g/cm<sup>3</sup>であった。

### 3-3 物性値の推算

原子のパラメータと関数が定まると、ハイドレートのモデルについてMD計算を行い、PBCセル内の温度変化の解析により比熱等の熱力学物性値が、Pセルの体積変化から熱膨張率が求められる。またセル内の各分子は他の分子から力を受けているが、この力のMatrixから弾性率が計算でき、ヤング率やポアソン比の力学的物性値が求められる。また、音速も力学的物性値との関数として求められる。音速=(ずれ弾性率/密度)<sup>1/2</sup>である。

このモデルにおける音速(横波)は2.20km/sであった。また同条件での氷の音速は2.27km/sであったが、実測値は1.60km/sであることからハイドレートももう少し小さな値であると考えられる。いずれにしても計算からは、音速は氷の値に非常に近い値でそれより少しだけ遅いものであることが言える。

またエタンハイドレート(8つの空洞すべてにエタンを充填)について100 pico secondのMD計算を行った後、原子の座標を平均するとエタン分子がほぼひとつの点になってしまった。これは、エタン分子が2個の炭素原子の重心を中心とした回転運動を行ったためである。従来エタン分子は12面体のケージに入らないとされていたが、計算では入りうる事がわかる。口絵6は12面体のケージにエタン分子が入っている様子を示している。中のメタンが見えるように手前の2個の水分子をとってある。今回は図の原子の径をvan der Waals径に忠実に表しているが、分子のMobilityを検討するときには、径をvan der Waals径の89%にとるのが妥当だと考えられている。

## 4. 計算化学の有用性

この世にまだ物として人間が触れることのできないもの、また存在が確認されていても実験や測定を行うほどの量が純品して分離できない物でも、計算によって物性を推定したり、あるいは架空の実験を計算機の中で行うことができる。メタンハイドレートもこのような物質のひとつである。物性値の推定については前述のように、構造が判っていればそこから求めることができる。さらに、ここでは触れなかったが赤外、ラマン、X線といった分光分析も計算機中で行えるし、引っ張りや圧縮の試験をすることもできる。

ポリエチレンという最も汎用のプラスチック材料は、分子軸を力の方向に揃えることができれば鋼鉄より強い材料になるといわれているが、現実には高々300kg/cm<sup>2</sup>の降伏応力でしかない。このことも計算機上で分子軸に平行な方向と垂直な方向で引っ張り試験をしてやれば簡単に判ることであるが、実験室では確かめようがない。

実験すれば済むことを計算機で行うと何倍もの時間と金が要るが、手にすることのできないものについて使うと、十分な戦力として考えることができる。

NAKAMURA Kazuo (1997): Evaluation of physical properties of methan hydrate by computer simulation.

<受付: 1996年12月4日>

## メタンハイドレートの結晶構造

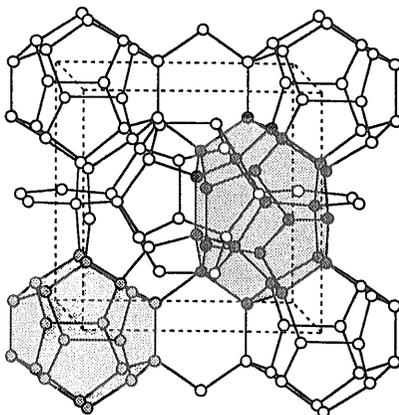
メタンハイドレートはメタンと水から成る氷状の物質であり、クラスレート(包接化合物)の一種である。その結晶は水分子の作る籠状の結晶格子の中にメタン分子が取り込まれた構造をしている。ガス分子の大きさと種類によりハイドレートは構造I、構造IIの2種類の結晶構造をとることが知られている。両者とも結晶構造は等軸晶系に属し、含有されるガス分子の大きさが5.2オングストロームより小さいと構造Iを、5.9から6.9オングストロームでは構造IIを作る。

ガス分子がメタンであるメタンハイドレートの場合は構造Iの結晶構造をとる。メタン分子は水分子の構成する2個の12面体(空隙径7.88オングストローム)および6個の14面体(空隙径8.6オングストローム)の籠状格子に含まれている。構造Iは全体で46

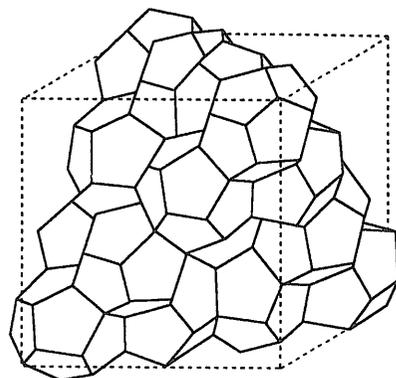
個の水分子と8個のメタン分子から構成され、理論化学式は $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ と表される。すなわち水1リットルにメタンガスが216リットル取り込まれる。

ガス分子がプロパンなどのように大きくなるとハイドレートは構造IIとなる。構造IIは空隙径7.82オングストロームの五角12面体16個と、空隙径9.46オングストロームの16面体8個から構成される。この場合8個の16面体のみがガス分子で充填される。全体として136個の水分子と8個のガス分子から構成され水和数は17となる。従って、ガス含有量は水1リットルに対してガス73リットルである。

最近ではこの他に、より大きな構造を持った構造Hと呼ばれるハイドレートも存在するとされ、盛んに研究が行われている。(今井 登)



構造 I



構造 II