

分子動力学シミュレーションを用いた  
メタンハイドレートの  
核生成，結晶成長，相平衡の解析

Analysis of nucleation, crystal growth, and  
phase equilibrium for methane hydrate by  
molecular dynamics simulations

2017年度

慶應義塾大学大学院 理工学研究科

湯原 大輔

# 主 論 文 要 旨

報告番号	(甲)乙 第	号	氏 名	湯原 大輔
主 論 文 題 名 : 分子動力学シミュレーションを用いたメタンハイドレートの核生成, 結晶成長, 相平衡の解析				
(内容の要旨) クラスレート水和物とは, 水分子が水素結合により作るかご状の構造の中に, メタンなどの分子が閉じ込められることで形成される結晶状の固体である. クラスレート水和物は, 新たなエネルギー・環境問題の解決に可能性を秘めた物質であり, 様々な応用が期待されている. 本研究ではメタンハイドレートに注目し, 核生成過程, 結晶成長過程, 相平衡状態について分子動力学(MD)シミュレーションを用いて解析した. 最初に, 200回の核生成シミュレーションを行い, 核生成速度と臨界核サイズを求めた. 解析にはmean first-passage time(MFPT)法及びsurvival probability(SP)法を用いた. 両手法から得られた核生成速度は共に良く一致し, 先行研究とも良く一致した. 一方, MFPT法により求めた臨界核サイズについては先行研究よりも大きな値が得られた. これは本モデルに用いられている近似に起因すると考えられるが, おおよその臨界核サイズを概算するには十分な精度であると考えられる. 本解析により, 上記手法がメタンハイドレートのような複雑な構造の核生成過程の解析に有用であることがわかった. 次に, 水/メタン界面付近でのメタンハイドレートの結晶成長シミュレーションを行い, 成長メカニズムの解析を行った. メタン分子がハイドレートのケージに取り込まれるとその挙動が制限されることに注目し, そこから結晶成長過程を解析した. その結果, 結晶成長過程はメタン分子が結晶核上に吸着し, その周りにケージ構造が形成されることで進行することがわかった. また, 界面付近の結晶成長速度が他の場所に比べて速いことを明らかにし, 界面に沿う方向へ成長が進行していくという実験的事実に分子論的な解釈を与えることに成功した. 最後に, 水/メタン/メタンハイドレート共存系において温度・体積一定(NVT)シミュレーションを行い, 三相平衡条件を求めた. ハイドレートの崩壊あるいは成長に伴う系内の圧力及びポテンシャルエネルギーの変化を観測し, ある温度での平衡圧力を求めることに成功した. 本研究で得られた平衡圧力は, 先行研究で温度・圧力一定(NPT)シミュレーションで求められたものよりも高い値となった. この結果の違いは, 本研究では先行研究と比較して長い計算時間, 大きな計算系を用いたこと, 界面張力の効果を考慮した圧力計算を行ったことに起因していると考えられる. 特に, NPTシミュレーションでは界面張力の効果を無視して圧力制御を行っていることより, 圧力計算方法の違いが最も影響したのではないかと考えられる. 本研究で用いたNVTシミュレーションは, 系内の圧力が計算中に自動的に変化するため, NPTシミュレーションよりも少ない計算量で平衡条件を見つけることが可能となる. また, 界面張力を考慮しながら圧力を計算できるため, 様々な多相共存系において相平衡条件を求める際に有用であると考えられる.				

## Thesis Abstract

No. \_\_\_\_\_

Registration Number	<input checked="" type="checkbox"/> "KOU" <input type="checkbox"/> "OTSU" No. _____ *Office use only	Name	Daisuke Yuhara
Thesis Title Analysis of nucleation, crystal growth, and phase equilibrium for methane hydrate by molecular dynamics simulations			
Thesis Summary <p>Clathrate hydrates are crystalline solids consisting of hydrogen-bonded water molecules forming cages that enclose the guest molecules. Understanding mechanisms of formation process and phase equilibrium states of clathrate hydrates is crucial for scientific interests and various potential industrial applications. Molecular Dynamics (MD) simulations play a significant role to cultivate understanding of various physical properties for hydrate systems at molecular scale. In this study, the nucleation process, crystal growth process, and phase equilibrium condition of methane hydrate were analyzed by MD simulations.</p> <p>Firstly, the nucleation rate and critical nucleus size of methane hydrate were statistically estimated using 200 nucleation MD simulations. The mean first-passage time (MFPT) method and survival probability (SP) method were employed to calculate them. The nucleation rates calculated by both methods were in good agreement, and the critical nucleus size estimated by the MFPT method was higher than values obtained by the previous study. Although more rigorous approach is required to calculate the accurate critical nucleus size, these methods are useful to analyze the nucleation process.</p> <p>Secondly, the mechanisms of crystal growth of methane hydrate near the water/methane interface were analyzed. We found that new cages were stabilized when sharing faces with the hydrate seed. Moreover, the calculated growth rate in the direction that covers the water/methane interface was faster than that in the direction normal to the interface.</p> <p>Finally, the three-phase equilibrium conditions of water/methane/methane hydrate system were estimated by isometric-isothermal (<i>NVT</i>) MD simulations. We found that the calculated equilibrium conditions were higher than those reported by previous isobaric-isothermal (<i>NPT</i>) simulation studies and experimental data. The differences between our results and previous simulation studies were caused by the long computational time, large system size and more importantly the pressure calculation method employed. We monitored the pressure in the methane phase, far from the interfaces, and confirmed that it was higher than the total pressure of the system. This fact clearly highlights the difficulties in the pressure control for multiphase systems. The pressure control is not required in <i>NVT</i> simulations, which is beneficial to predict the phase equilibrium conditions for multi-phase systems.</p>			