

「燃える氷」メタンハイドレートの 謎に迫る！



<http://www.iitaka.org/>

理化学研究所 中央研究所

飯高敏晃

MH: 年表

- ガスパイプラインのごみ
- 天然ガスハイドレートの発見
- 次世代エネルギー資源として注目
- 外惑星系の構成物質の一つ
- 超高压実験による研究
- 第一原理計算による研究

1: 「燃える氷」
次世代エネルギー資源



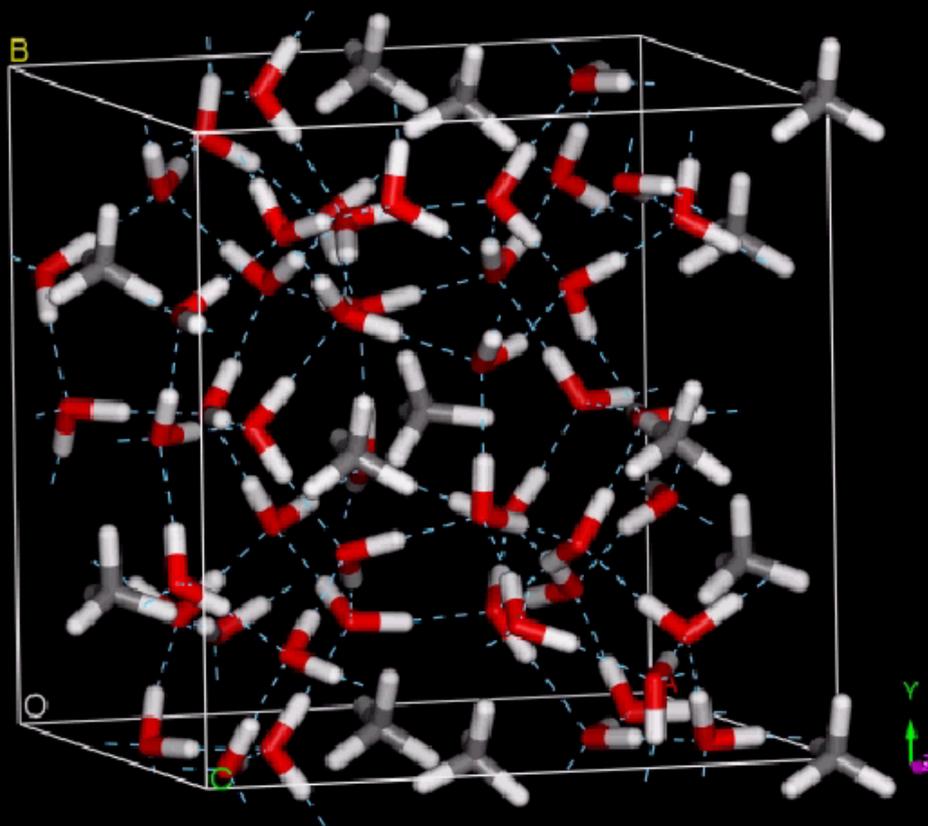
MH-I: 結晶構造

MH-I相のモデル

対称性 $Pm\bar{3}n$

$a=12$

$46\text{H}_2\text{O}+8\text{CH}_4$



「次世代エネルギー資源」まとめ

- MHは石油、天然ガスに代わる、資源小国日本のエネルギー源として有望である。

2: 衛星タイタンの大気之谜



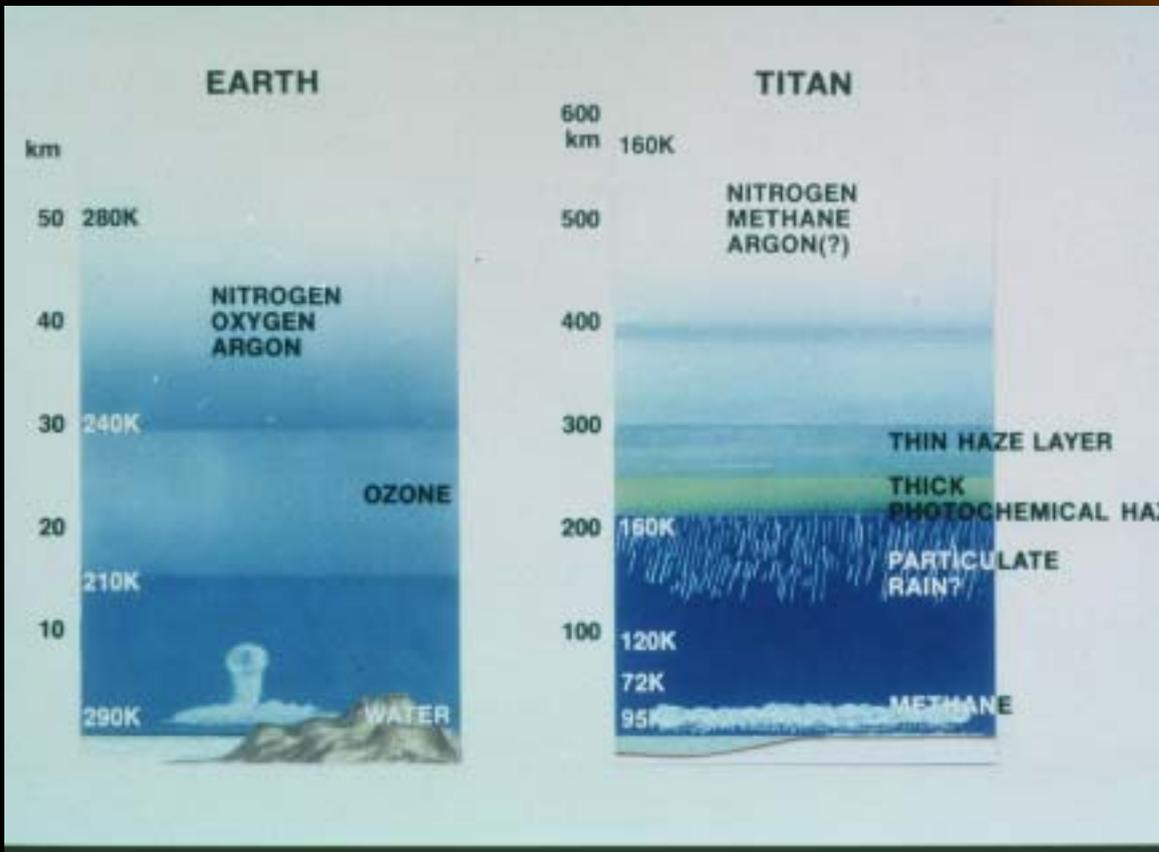
(c) NASA

Titan : 土星最大の衛星



(C)NASA

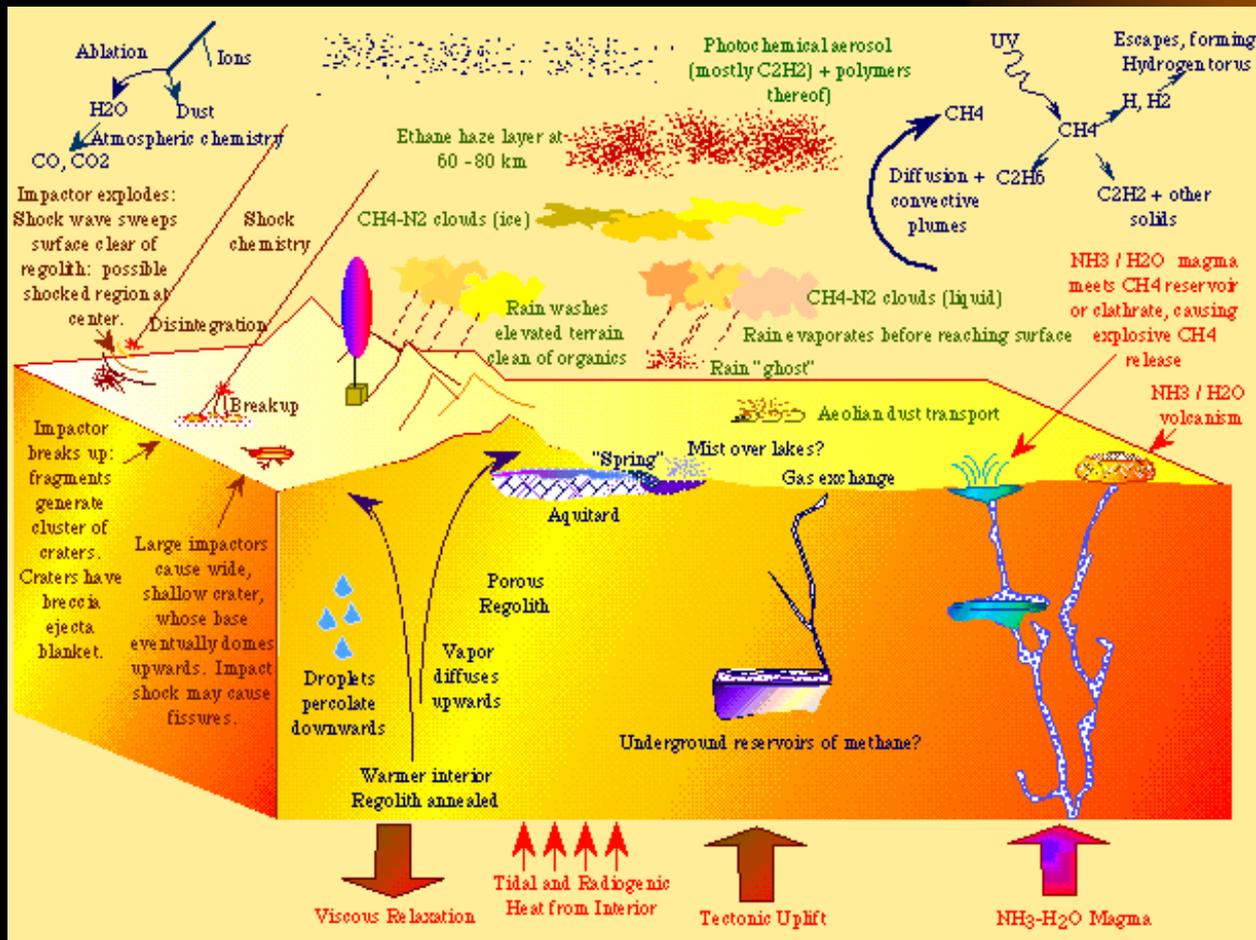
Titan : 大気之谜



- Titanの大気は地球の大気より10倍宇宙へ広がっている。

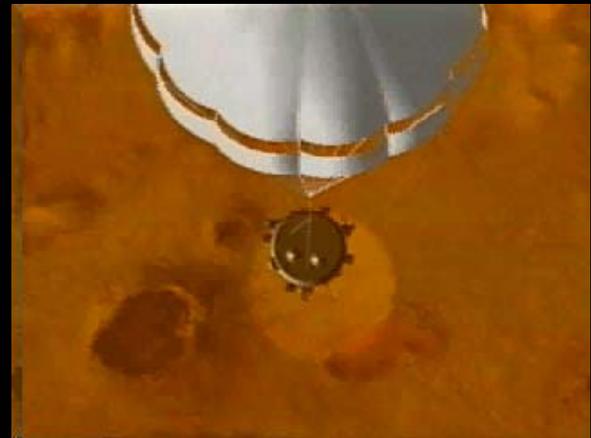
(C)NASA

Titan : 大気の反応



(C)NASA

Cassini-Huygens : 宇宙探查船

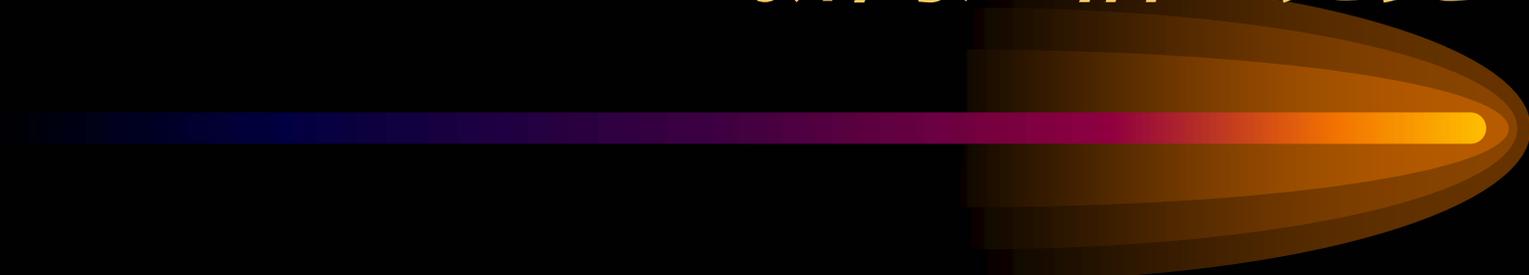


(C)NASA

「タイタンの大気」まとめ

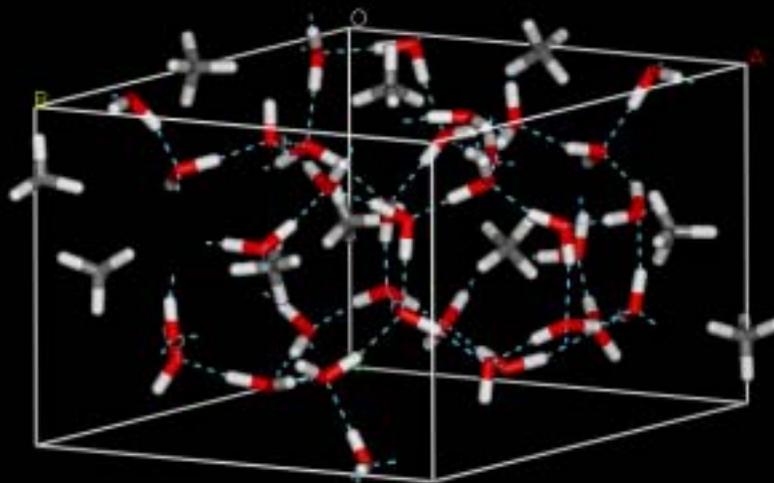
- タイタンの大気中のメタンガスの起源は従来のMH-Iだけでは説明できなかった。
1 GPaで氷とメタンに分解、大気中へ放出、光分解。
- 新高圧相MH-II(~ 3 GPa), MH-III(~ 4 2 GPa ~)によって説明できそうである。

3 : MH新高圧相の発見



J.S.Loveday et al.
PCI2002

MH - II相

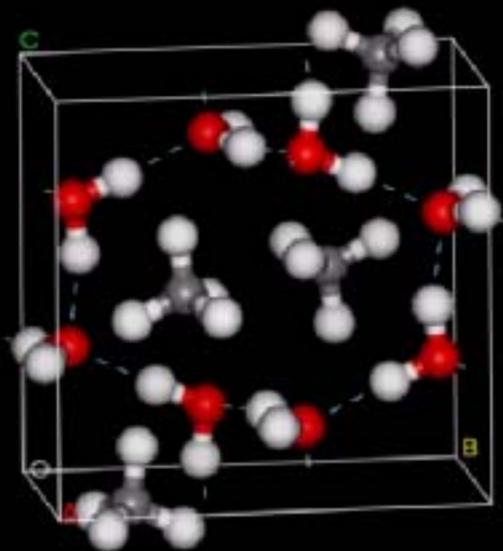


Pm \bar{c} n Ordered Model

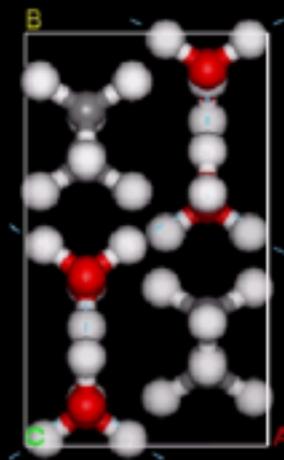
J.S. Loveday et al.

PRL 87 (2001) 215501

MH-III相



X軸方向より

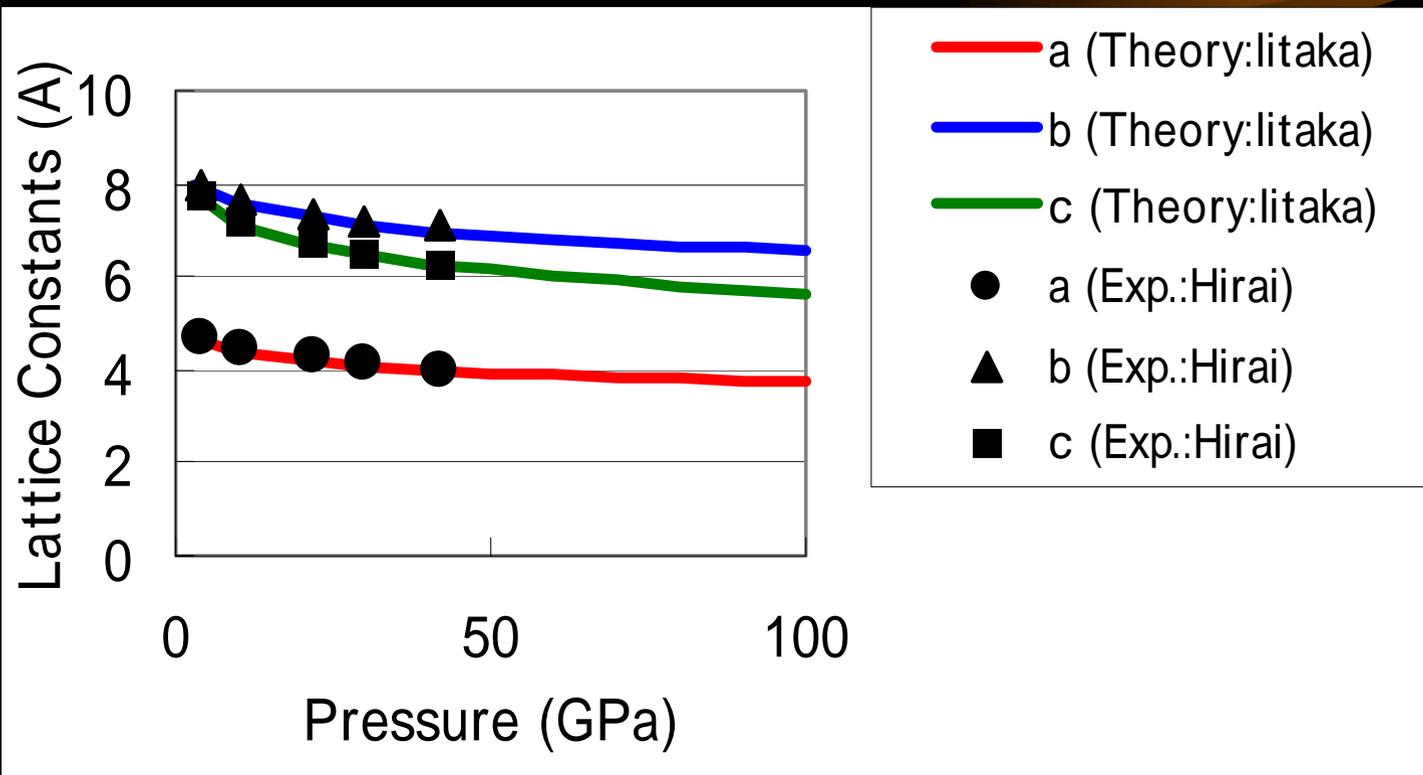


Z軸方向より

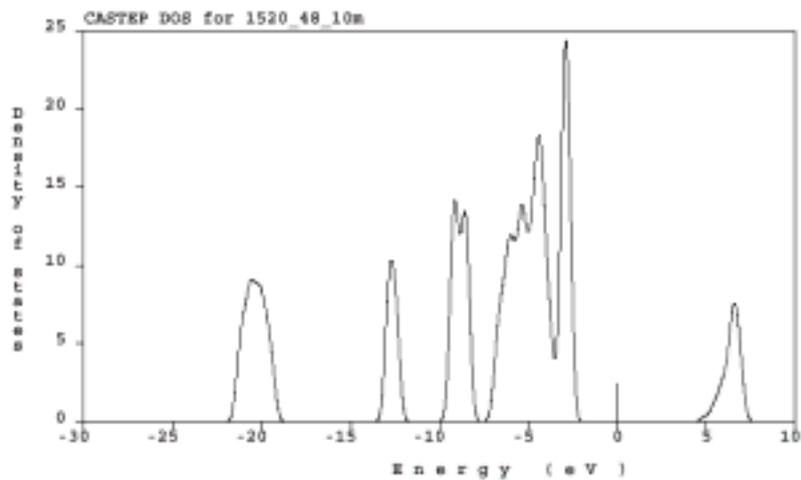
第一原理計算の計算条件

- カットオフ・エネルギー：1520 (eV)
- K点：4 x 2 x 2 MP-point
- Vanderbilt Ultrasoft-Pseudopotential
- GGA - PBE近似の交換相関相互作用

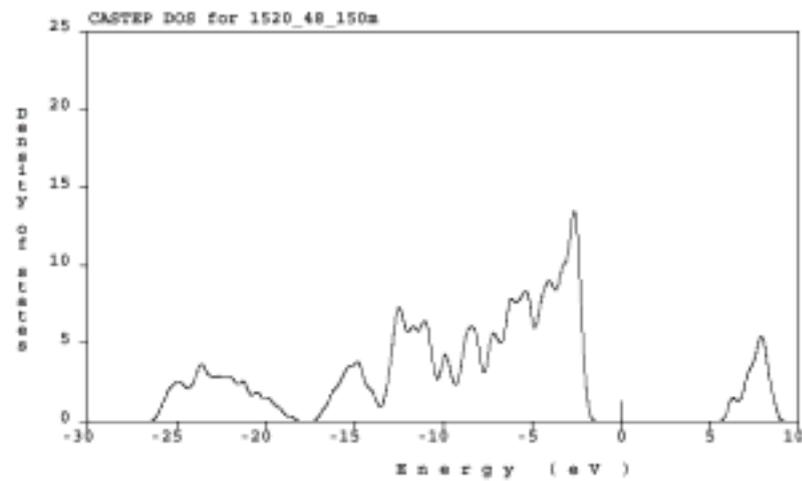
MH-III: 格子定数



状態密度



10 GPa



150 GPa

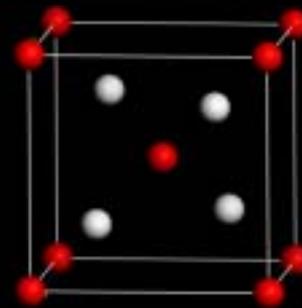
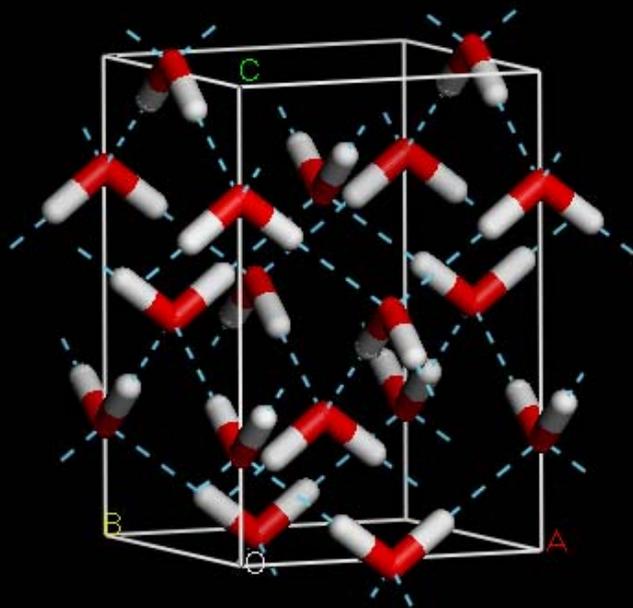
「新高圧相」のまとめ

- MH-III構造は、80 GPaまで力学的に安定 ($T=0$)。
- 42 GPaまで得られた実験結果 ($T=300\text{K}$) と良く一致する。

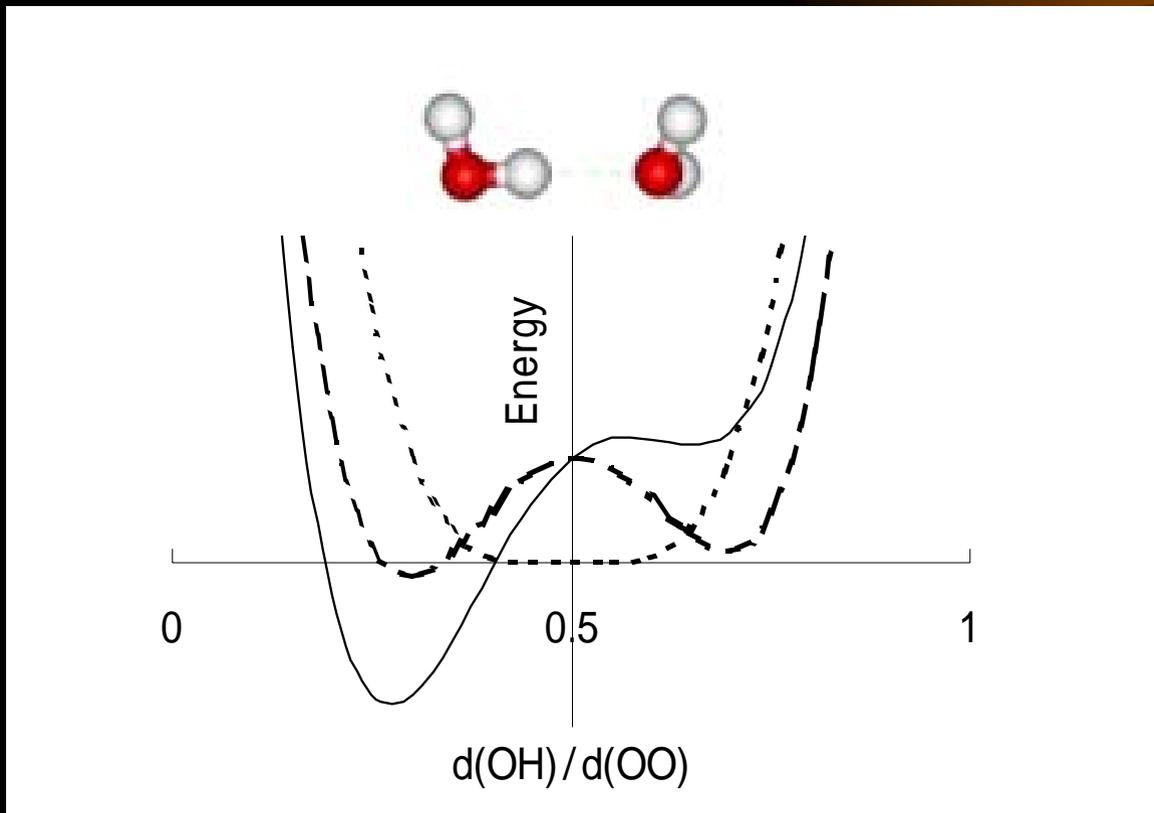
4: 水素結合対称化



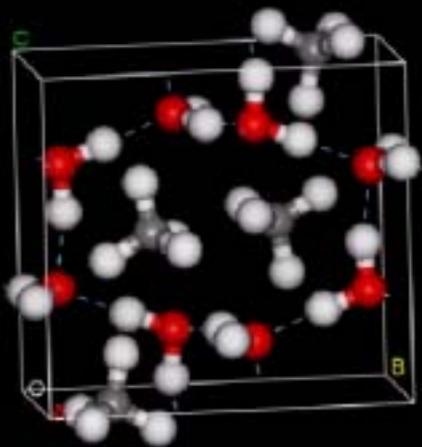
Ice VIII *Ice X:* 水素結合対称化



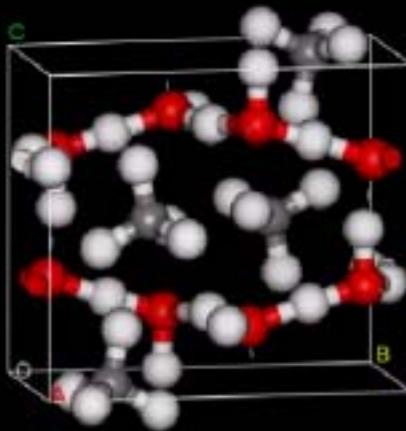
H_2O : 水素結合の対称化



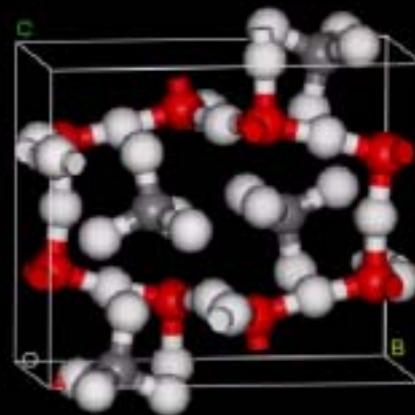
MH-III: 水素結合対称化



10GPa

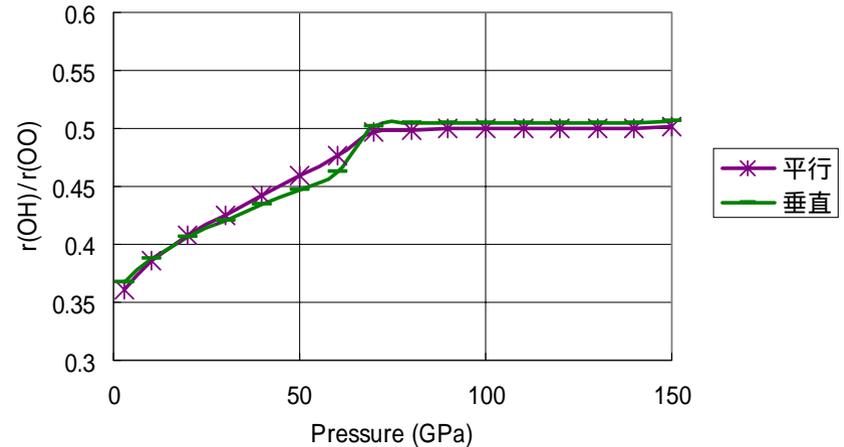
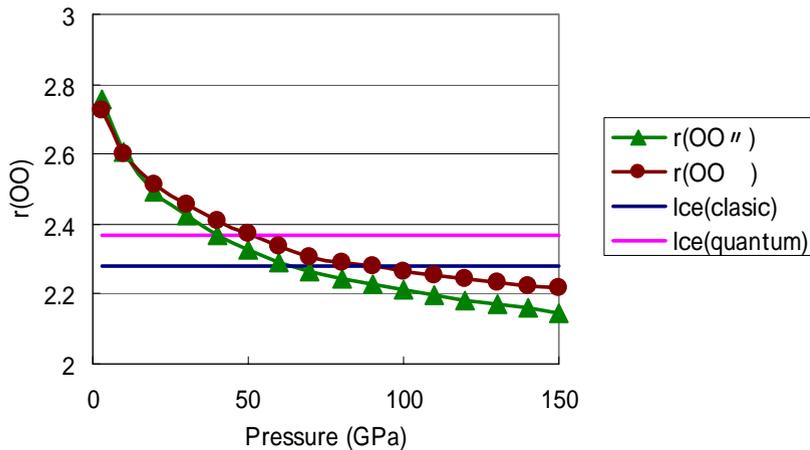


50GPa



100GPa

MH-III: 水素結合対称化 (計算)

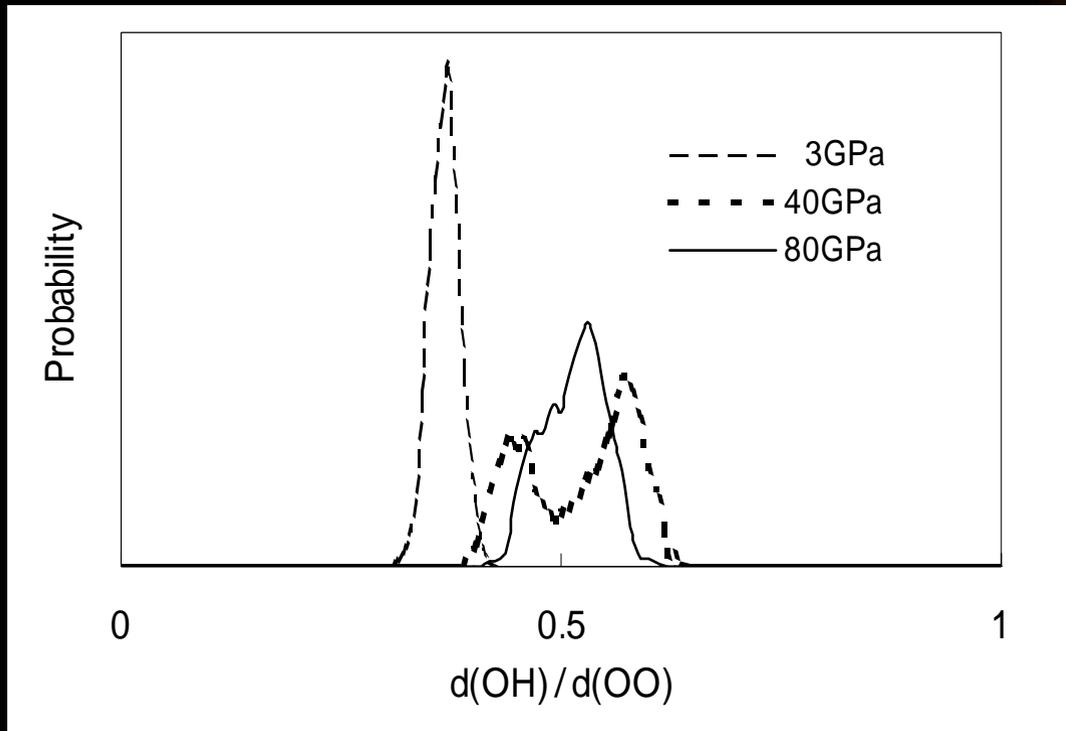


氷の対称化のデータ

M.Benoit *et al.*

Nature 392 (1998) 258

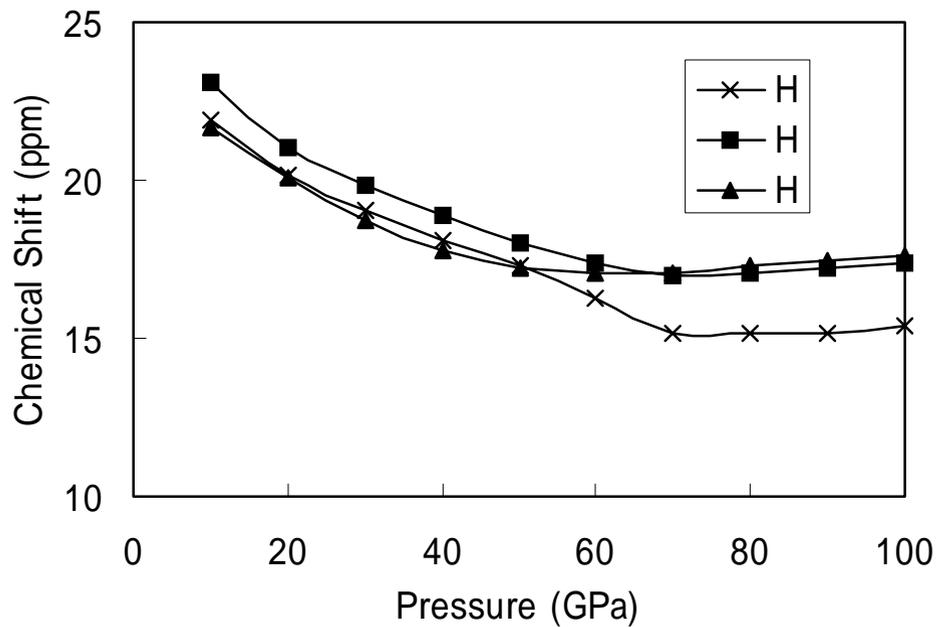
3 段階遷移 (Benoit 2002)



分子状態 (3 GPa)
電離状態 (40 GPa)
対称状態 (80 GPa)

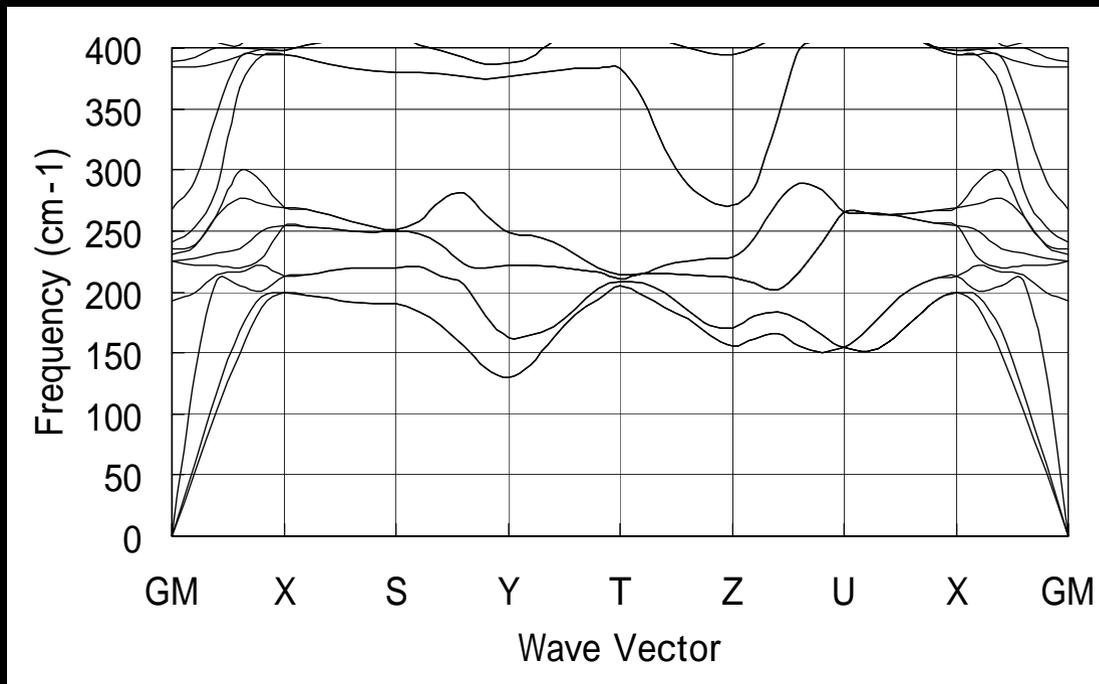
Iitaka 2003

NMRによる測定の可能性



MH-IIIの安定性

- 80GPaでのフォノン分散図



「水素結合対称化」まとめ

- 室温では40, 50 GPa付近で水素結合のイオン化、対称化。(三段階説)
- 対称化によるエントロピーの変化が全構造の相転移を引き起こすか？ MH-IV above 50 GPa ?

5: 光学スペクトルの謎



OH Raman Peak の消失？

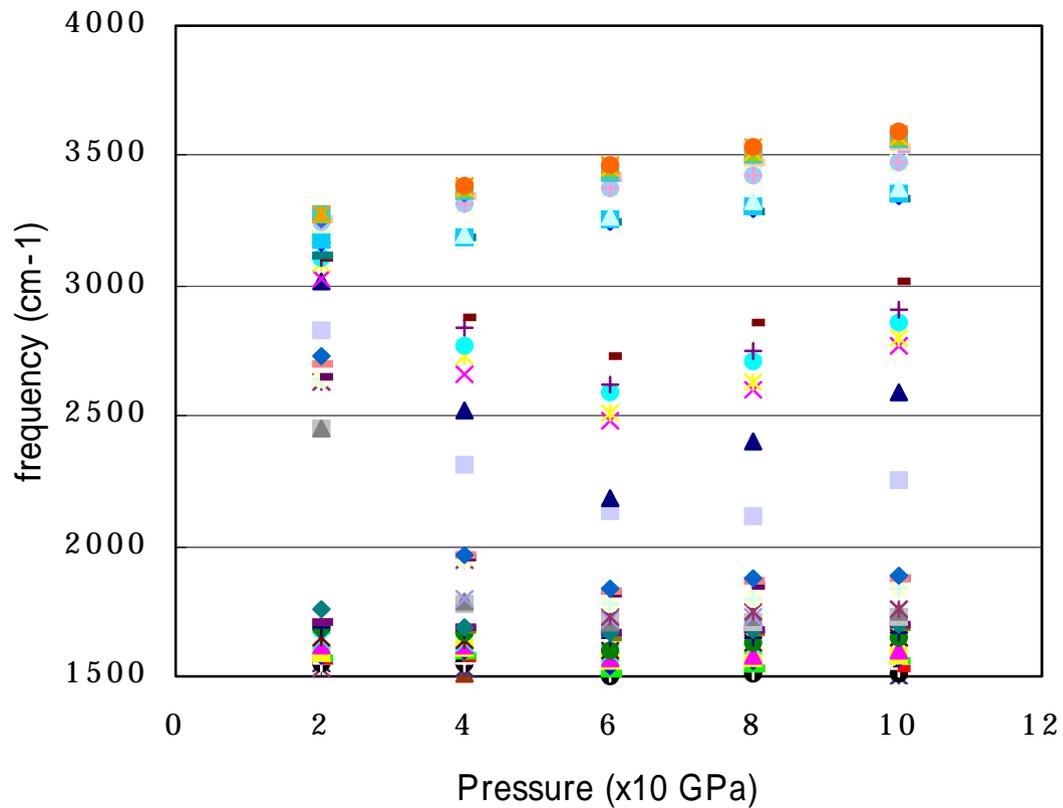
- ところが、実験(佐々木、清水)ではMH-IIIのOH振動は検出していない。

Raman Peak の消失？

ゲスト分子	OH振動	格子振動
Ar	観測	観測
Kr	観測	観測
N ₂	消失	消失
CH ₄	消失	消失

- 実験(佐々木、清水ら)

Raman/IR スペクトル



基準振動解析、結晶対称性

- 基準振動解析
微小振動を仮定、線形近似
=> OH振動のピークがあるはず。
- 結晶対称性
=> Raman活性

基準振動解析、結晶対称性

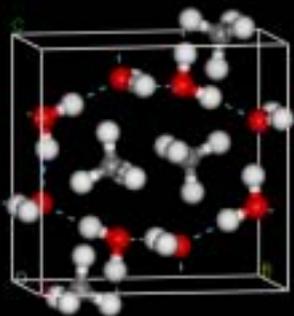
- 基準振動解析
微小振動を仮定、線形近似
=> OH振動、格子振動が
観測されるはず。
- 結晶対称性
=> Raman活性
- 非線形振動が原因と考えられる。

第一原理MDの計算条件

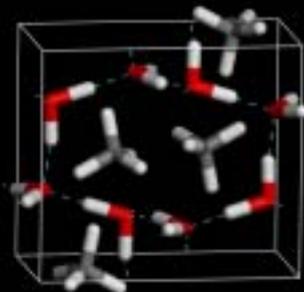
- カットオフ・エネルギー：50 (Ry)
- K点： Γ -point
- Vanderbilt Ultrasoft-Pseudopotential
- GGA近似の交換相関相互作用
- T=300K, 300 K
- Timestep 0.5 (fs)
- シミュレーション時間 50(ps)

第一原理分子动力学

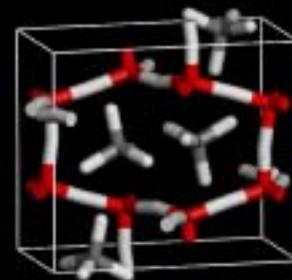
MH-III at 3GPa
Molecular State



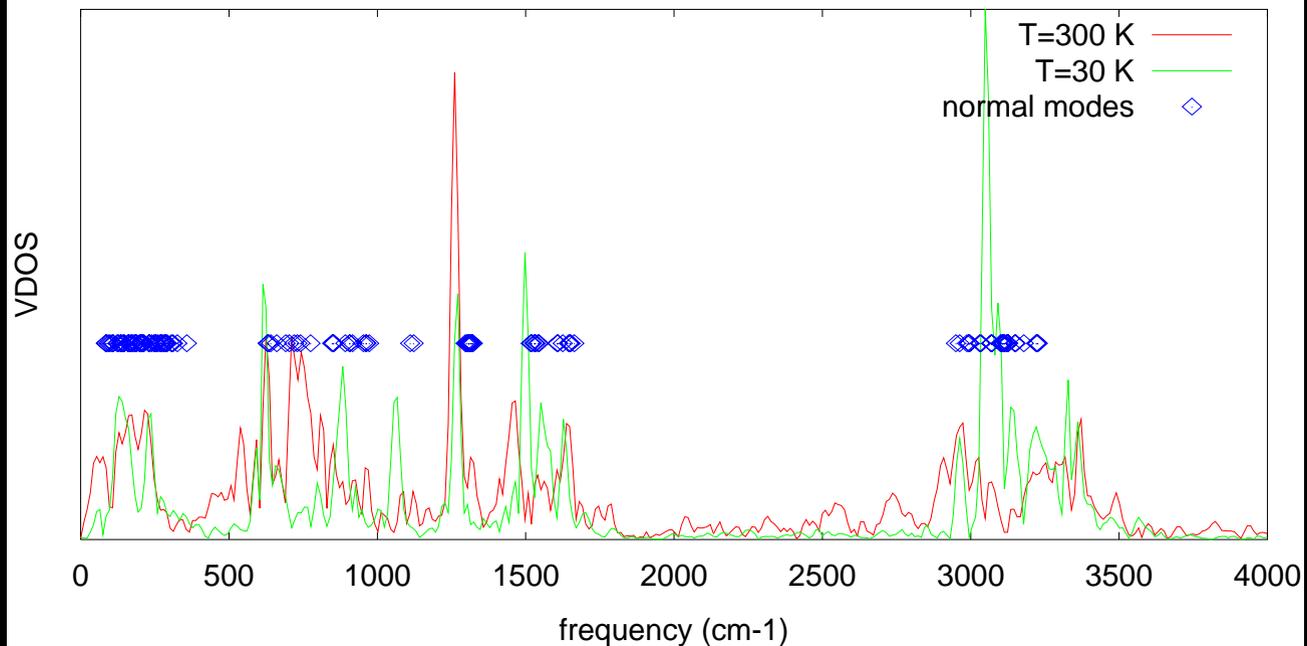
MH-III at 40GPa
Ionized State



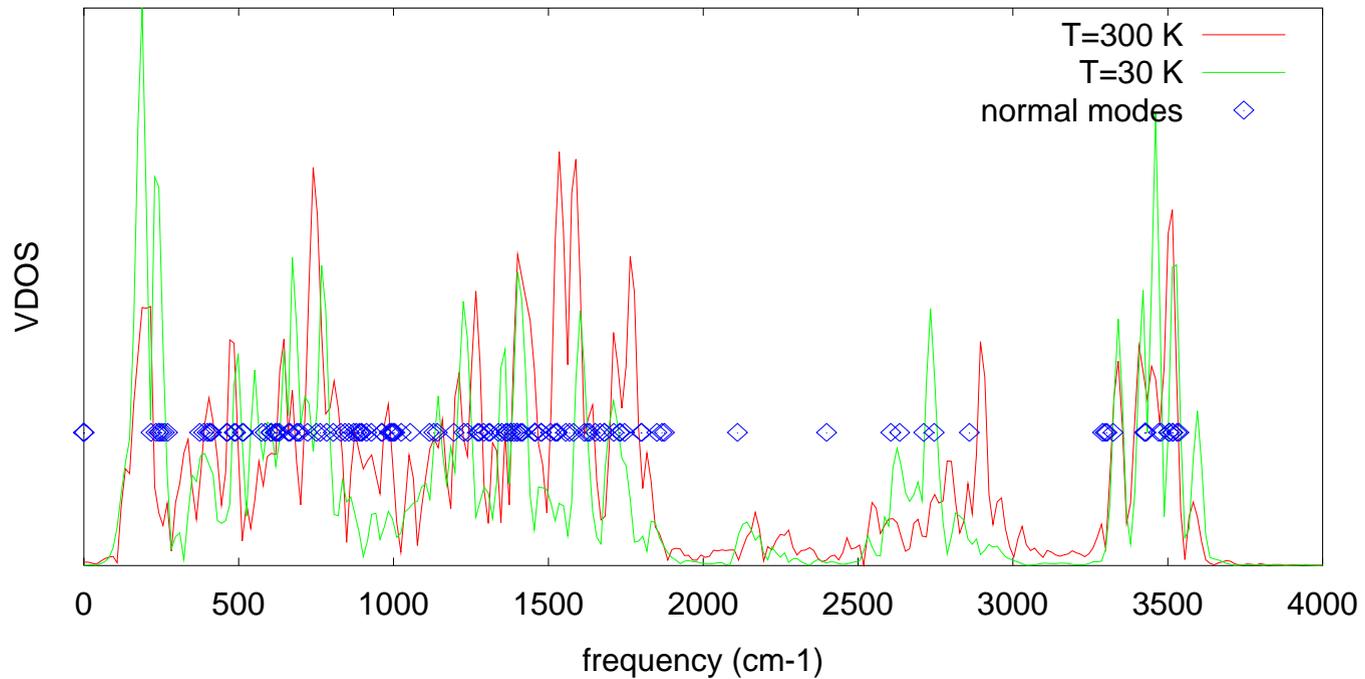
MH-III at 80GPa
Centered State



Raman スペクトル(3GPa)



Raman スペクトル(80GPa)



「スペクトルの謎」前回までのまとめ

- MH-IIIのラマンピークの消失
非線形振動が原因
 - OH振動の場合
水素結合ポテンシャルの変化 + 温度効果
 - O格子振動の場合
ゲスト分子(メタン)と格子との衝突
 - Ar, Krでラマンピークを説明できない。

「スペクトルの謎」 今回の新仮説の提案

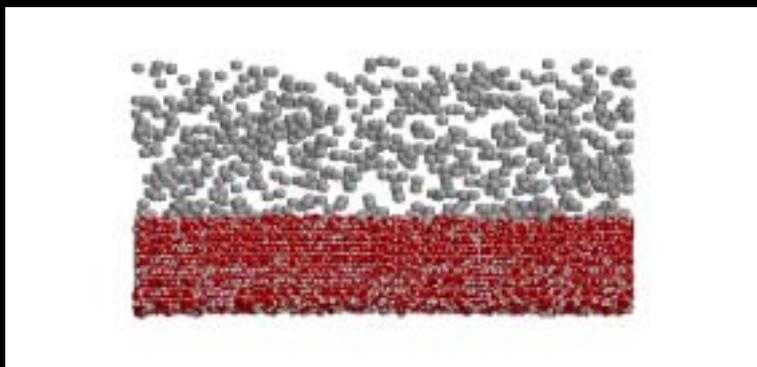
- MH-IIIのラマンピークの消失
非線形振動が原因
 - OH振動の場合
非線形回転分子運動 + OH非線形振動
 - 格子振動の場合
ゲスト分子の非線形回転分子運動と
格子とのカップリング
 - Ar, Krには回転分子運動が存在しない =>
OK!

「スペクトルの謎」まとめ

- MH-IIIのOHラマンピークの消失
非線形振動が原因
 - 水素結合ポテンシャルの変化 + 温度効果

今後の話題

- MH-IIIはどこまで高圧で安定か
 - ガスハイドレート結晶の生成分解過程
 - 自己保存効果など
- 大規模古典分子動力学計算
(Dr. Kholmurodov)



メタンハイドレートの 音響物理化学



泡の物理化学を活用して、メタンハ
イドレートの生成、分解を促進する。

泡の物理学: キャビテーション

- 液体中の気泡に強力な超音波を当てると、激しい膨張収縮運動を行う。その際に衝撃波発生、泡の不安定性による崩壊などがおこる。(音響物理化学)

キャビテーションによる MH生成分解反応の促進

- キャビテーションにより水中のメタンガス泡を粉砕、衝撃波の高圧を利用して、MHの生成を促進させる。
- MH結晶に強力な超音波を当てて分解反応を促進
- 反応条件、効率等について理論的予測

参考文献

- [1] T.Iitaka and T.Ebisuzaki, *Methane hydrate under high pressure*, Phys. Rev. B 68, 172105 (2003).
- [2] H.Hirai et al., *Retention of filled ice structure of methane hydrate up to 42 GPa*, Phys. Rev. B 68, 172102 (2003).
- [3] H.Shimizu et al., *In situ observations of high-pressure phase transformations in a synthetic methane hydrate*, J. Phys. Chem. B 106, 30 (2002).
- [4] 高圧力の科学と技術、特集「ガスハイドレート」12巻1号(2003)。
- [5] 飯 高敏晃、「燃える氷」メタンハイドレートの謎に迫る！、高圧力の科学と技術、13巻3号244頁(2003)。