

1. 緒言

親水性物質の水溶液を凍らせると、ほとんどの場合、水だけが凍って溶質を排出してしまう。一方、疎水性ガス分子は、水にほとんど溶けないのに、膨大な量のガスを取りこんだ固溶体を形成する。この物質はクラスレートハイドレート(CH)と呼ばれ、メタンなどの疎水性分子(ゲスト分子)が、水の水素結合の作る多面体カゴ状構造(ホスト格子)に1個ずつ捕獲されている。例えば、メタンハイドレートでは、単位体積中に炭酸水中のCO₂ガスの100倍ものメタンを含んでいる。CHは従来はガスパイプラインを塞栓するやっかい者だったが、現在では日本近海で得られるエネルギー資源として、ガスの輸送容器として、あるいはその大きな比熱から、熱媒体として、様々な用途で注目されている。

水素結合の方向性により水分子が四面体型配置を好むため、相補的に、多面体カゴのパッキングは、1つの水分子を4つのカゴが共有する、いわゆる四面体型充填(Tetrahedrally Close-Packed, TCP)構造になる。[1] 実際、メタンハイドレートの結晶構造はCS-I型と呼ばれているが、この構造のカゴの配列(そしてカゴに捉えられたメタンの配列)は、TCP型結晶A15と一致する。このように、これまでに発見された、4種類のガスハイドレートの結晶構造は、TCP型結晶構造と一対一で対応付け可能である。(CS-I→A15, CS-II→C15、TS-I→ σ 、HS-I→Z)

一方で、金属相間化合物のTCP構造は、CHで見付かった構造に比べてはるかに多様であり、その中には準結晶構造までが含まれている。任意のTCP構造のCHを作る方法がわかれば、準結晶CHを作ることも夢ではない。[2]

実は、TCP構造の基本的な構成規則を半世紀も前に見付けだしたFrankとKasper自身、CHの設計可能性に言及している。[3] しかし、その後の膨大な研究にもかかわらず、これまでに発見されたCHの構造がこんなに少ないのはなぜだろうか。

我々は、CHの安定性を見積もるvan der Waals-Platteeuw理論[4]と、TCP構造の構成規則(Yarmolyuk-Kripyakevich則)[5]に基き、CHの結晶の種類がなぜ少ないのかを理論的に明らかにし、限界を乗り越えて新たな結晶構造を設計する方法を提案したい。また、実際に正10角形準結晶CH構造をシミュレーションにより構成し、その物性、安定性、生成方法等についても検討する。

2.理論

クラスレートハイドレートでは、水分子が作るカゴ状の構造のなかに、ゲスト分子が一分子ずつ隔離されて格納されている。ゲスト分子と水の静電的相互作用があまり強いと、ゲスト分子と水が結合することでケージを壊してしまつてクラスレート構造が不安定になってしまうため、ゲスト分子は一般に相互作用の弱いものが多い。そこで、van der Waals-Platteeuwの理論では、隣接するケージの中に含まれるゲスト分子同士は相互作用しない、ゲスト分子がカゴに入ることが水分子同士の相互作用に影響を与えない、という2つの仮定を置く。これにより、クラスレートを構成する水の化学ポテンシャル μ_c は、ゲストが入っていない空のクラスレートハイドレート構造の化学ポテンシャル μ_c^0 と、ケージにとりこまれたゲスト分子の化学ポテンシャル $\Delta\mu_c$ の和で表すことができる。[4]

このうち、前者は、結晶構造を決めれば、規準振動解析により、中にどのようなゲスト分子が入るかどうかを気にせずに計算することができる。一方、後者は、ゲスト分子の化学ポテンシャル μ_j 及び、その結晶構造がもつ、 k 面体カゴの個数 N_k と水分子の数 N_w 、それぞれのカゴへのゲスト分子の入りやすさ(fitness) f から、次の式で計算される。

$$\frac{\Delta\mu_c}{k_B T} = -\frac{\partial \ln \Xi'}{\partial N_w} = -\sum_k \alpha_k \ln \left[1 + \sum_j \exp(\beta(\mu_j - f_j^k)) \right], (1)$$

ただし、 α_k は単位格子中の、水1分子あたりの k 面体カゴの個数 N_k / N_w である。

ところで、Frank-Kasper型合金では、各金属原子は12、14、15、16配位のいずれかの配位数をとる。このような局所構造をKasper多面体と呼ぶ。Yarmolyukらは、当時知られていたFrank-Kasper構造から、経験的にKasper多面体の構成比率に次のようなルールがあることを発見した。[5] あるFrank-Kasper構造に含まれるKasper多面体の構成比は、A15構造、C15構造、Z構造の線形結合で表すことができる、というのである。例えば、 σ 構造のKasper多面体の構成比は $N_{12}^{(\sigma)}, N_{14}^{(\sigma)}, N_{15}^{(\sigma)}, N_{16}^{(\sigma)}$ がそれぞれ20, 32, 8, 0だが、この数字は、A15構造のKasper多面体の構成比2, 6, 0, 0と、Z構造の3, 2, 2, 0の線形結合で確かに書ける。

Frank-Kasper型のクラスレートハイドレートの構造は、Frank-Kasper 型合金結晶構造の双対なので、12、14、15、16面体のケージの組みあわせでできている。このため、任意のFrank-Kasper型合金の双対として得られる仮想的なクラスレートハイドレートに含まれるケージの個数も、必ずCS-I構造、CS-II構造、HS-I構造でのケージの個数の線形結合で表せる。

ゲスト分子の相互作用を固定し、結晶構造を変化させる場合、(1)式の角カッコの中身は、個々のケージにゲスト分子が入りやすいかどうかを評価しているため、結晶の種類にはよらない定数とみなせる。(1)式の化学ポテンシャルはそれゆえ、その結晶構造に含まれる k 面体ケージの個数 N_k の線形関係(あるいは α_k の線形関係)を介して、角カッコ内の定数の線形結合で表される。

ここで、Frank-Kasper型クラスレートハイドレート結晶構造Aの混合比 x_A を次のように定義する。

$$\alpha_k^{(A)} = x_A^{(CS-I)}\alpha_k^{(CS-I)} + x_A^{(CS-II)}\alpha_k^{(CS-II)} + x_A^{(HS-I)}\alpha_k^{(HS-I)} \quad (2)$$

Yarmolyukの規則が成り立つ場合、3つの係数 $x_A^{(*)}$ は一意に決まり、かつ次の関係式も満たす。

$$x_A^{(CS-I)} + x_A^{(CS-II)} + x_A^{(HS-I)} = 1 \quad (3)$$

つまり、任意のFrank-Kasper型クラスレートハイドレート結晶構造Aは、CS-I、CS-II、HS-Iを頂点とする三角ダイアグラム内の一点で表すことができる。(図1) 良く似たダイアグラムは過去に様々な論文に出現しているが、ここでは x_A という量を軸に選んだのがミソである。

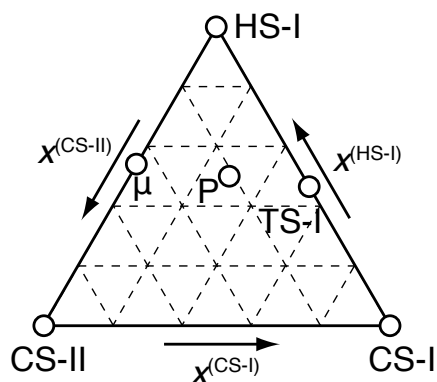


図1 Yarmolyukの規則に基く、Frank-Kasper型クラスレートハイドレートの混合比。

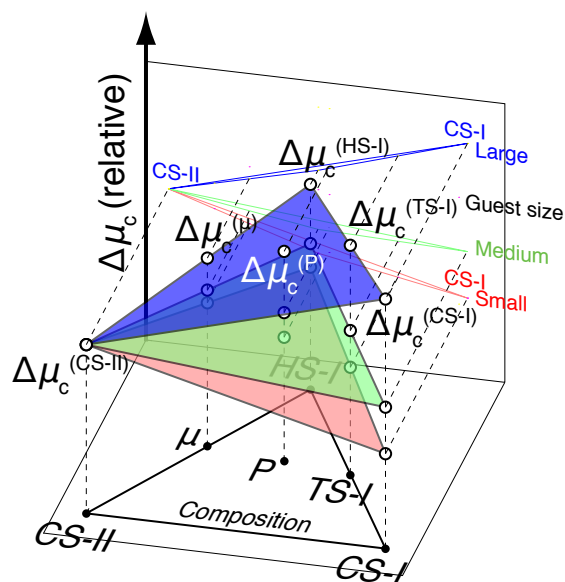


図2 様々な大きさのゲスト分子での $\Delta\mu_c$ 。ゲスト分子のサイズを変化させると、三角形の傾きが変化するが、すべての結晶構造の $\Delta\mu_c$ は同一平面にありつづける。

この混合比と、 $\Delta\mu_c$ の線形関係を組みあわせると、次の式が導かれる。

$$\Delta\mu_c^{(A)} = x_A^{(CS-I)} \Delta\mu_c^{(CS-I)} + x_A^{(CS-II)} \Delta\mu_c^{(CS-II)} + x_A^{(HS-I)} \Delta\mu_c^{(HS-I)}. \quad (4)$$

つまり、すべてのFrank-Kasper 型クラスレートハイドレート結晶構造の $\Delta\mu_c$ は1つの平面に乗る。任意の結晶の $\Delta\mu_c$ が、 $\Delta\mu_c^{(CS-I)} - \Delta\mu_c^{(CS-II)} - \Delta\mu_c^{(HS-I)}$ を頂点とする傾いた三角形上で、 x_A を使って内挿により計算できるのである。三角形の傾きは、ゲスト分子の大きさや水との相互作用の大きさにより変化するが、どのように傾いても、 $\Delta\mu_c$ の平面性は維持される。(図2)

一方、前述の通り、空のクラスレートハイドレート構造の化学ポテンシャル μ_c^0 はゲスト分子によらない、結晶構造の種類だけで決まる量であり、あらかじめ計算しておくことができ、 $\Delta\mu_c$ が作る三角形からのオフセット量となる。水の化学ポテンシャル μ_c はこれらの和で表すことができ、 μ_c が最小となる結晶構造がその条件での最安定構造となる。(図3)

このように、非常に多数のFrank-Kasper 型クラスレートハイドレート結晶構造を想像することができるものの、それらの化学ポテンシャルは単純な規則によって決定され、最安定構造となれるのは、CS-I、CS-II、HS-I、TS-I構造の4つだけしかないことがわかる。(図4)

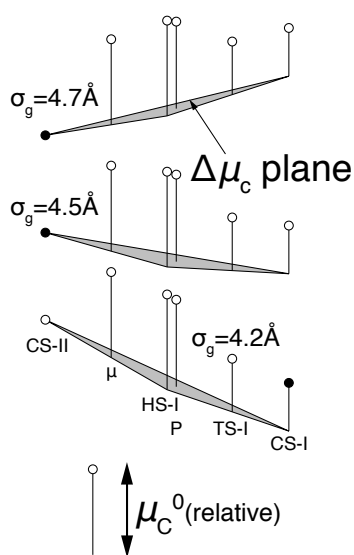


図3 メタン分子の直径を変化させた場合の、水の化学ポテンシャル μ_c 。黒丸が最安定構造を示す。メタン類似分子の場合、CS-IかCS-IIのいずれかが最も低くなる。

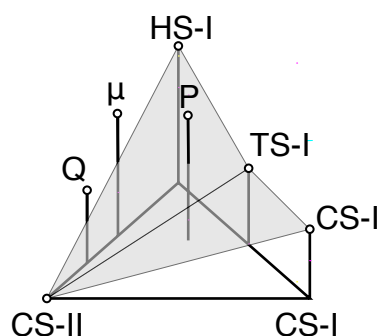


図4 μ_c^0 の下側凸包を図示した。凸包上に乗っている4つの結晶構造以外は、ゲスト分子をいかに選んでも、全体を傾斜させても、最安定構造にはなれない。

3.準結晶ハイドレートへの挑戦

任意のFrank-Kasper型クラスレートハイドレートの化学ポテンシャルを簡便に評価する方法が確立したので、準結晶ハイドレート構造で確かめてみる。今回は、原子配置の情報が入手しやすかった、Rothらの正10角形型準結晶構造を用いることにした。[6]

Rothらの論文の原子座標をもとに、138個のケージで構成される近似結晶構造(Qと呼ぶ)を作成し、混合比 x_A および、水の化学ポテンシャル μ_c を計算した結果を図4に示す。図からわかる通り、Qはどんなゲスト分子を選んでも、残念ながら最安定構造になることはない。しかし、三角ダイアグラム上でCS-II構造に非常に近い位置にあるため、CS-II構造が最安定になるようなゲスト分子を選ぶと、Qが2番目に安定な構造になること、その時の化学ポテンシャルは水1分子あたり100 J mol⁻¹前後まで迫ることが判明した。

Qが次善の構造となり、最安定構造との化学ポテンシャル差ができるだけ小さくなるようなゲスト分子と熱力学条件を選んだ上で、化学ポテンシャル差を埋めるために、正10角形型準結晶合金の基板上で結晶成長させれば、ある程度の厚さまでは準結晶ハイドレートを作れる可能性があると考えている。実験家の挑戦を待ちたい。

また、今回は検討しなかったが、TS-IとCS-Iの混合構造として正12角形型準結晶相が考えられる。こちらは、高分子やデンドリマーの準結晶構造としてすでに見付かっており、構成規則から考えても、準結晶クラスレートハイドレートでかなり安定な構造を構成できる可能性は高い。

(本研究は岡山大学大学院自然科学研究科 田中秀樹氏との共同研究です。[7])

1. M. Matsumoto, J. Phys. Chem. Lett. 1, 1552-1556 (2010).
2. M. D. Sikirić, O. Delgado-Friedrichs, and M. Deza, Acta Crystallogr. A 66, 602 (2010).
3. F. C. Frank and J. S. Kasper, Acta Cryst. 12, 483 (1959).
4. J. van der Waals and J. Platteeuw, Adv. Chem. Phys. 2, 1 (1959).
5. Ya. P. Yarmolyuk and P. I. Kripyakevich, Sov. Phys., Crystallogr., 19:334–337, 1974. Translated from Kristallografiya, 19, 539–545.
6. J. Roth and C.L. Henley, Philosophical Magazine A (1997) vol. 75 pp. 861-887.
7. M. Matsumoto and H. Tanaka, submitted to J. Phys. Chem. B (2011).