



Title	立体フラレン型化合物の構造選択則
Author(s)	松本, 正和; 田中, 秀樹
Citation	低温科学, 71, 161-171
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52369
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_019.pdf



立体フラーレン型化合物の構造選択則

松本 正和¹⁾, 田中 秀樹¹⁾

2012 年 9 月 9 日受付, 2012 年 12 月 20 日受理

クラスレートハイドレートの安定性を求める標準理論と, Frank-Kasper 型合金の結晶構造の経験則から, クラスレート化合物の結晶構造選択則の基本原則を導いた. なぜクラスレートハイドレートの結晶構造の多様性が小さいのかを説明し, 新たな結晶構造を探索する指針を提案する.

Structure Selectivity of Space Fullerene Materials

Masakazu Matsumoto¹, Hideki Tanaka¹

A fundamental principle on the crystal structure selectivity for the clathrate materials is derived from the standard theory on the stability of the clathrate hydrates and the empirical rule for the Frank-Kasper phases of alloys. It explains why the number of naturally-occurring clathrate structures is limited out of a diversity of possible structures and proposes a guideline to explore the new crystal structures.

キーワード: 結晶構造選択則, 構造予測, クラスレート化合物, 自由エネルギー計算, 立体フラーレン
crystal structure selectivity, structure prediction, clathrate materials, free energy calculations, space fullerenes

1. 序論

クラスレートハイドレートは, 水の水素結合が作るカゴ状の構造 (ケージ) に, ガス分子などのゲスト分子が閉じこめられた固溶体である. ガス分子を内包している場合にはガスハイドレートと呼ぶ. メタンハイドレートは最も代表的なガスハイドレートだが, 水素からイソブタンまで, 様々なガス分子がガスハイドレートを形成する. (Sloan and Koh, 2008)

2. ゲスト分子の大きさや結晶構造

クラスレート化合物は, その複雑なケージ構造が特徴的である. (図 1) ガスハイドレートでは, 氷の中の水分子と同じく, 個々の水分子が, 隣接する 4 つの水分子と水素結合して, 無限につながった三次元の網目を作っている. 氷 Ih (われわれが日常目にする氷) では 1 つ

の水分子に隣接する 4 つの水分子は, 正四面体の頂点方向に配位しているが, ガスハイドレートの構造でも, この局所構造がほぼ保たれている. ガスハイドレートの結晶構造は, 大きくわけて CS-I, CS-II, HS-III の 3 種

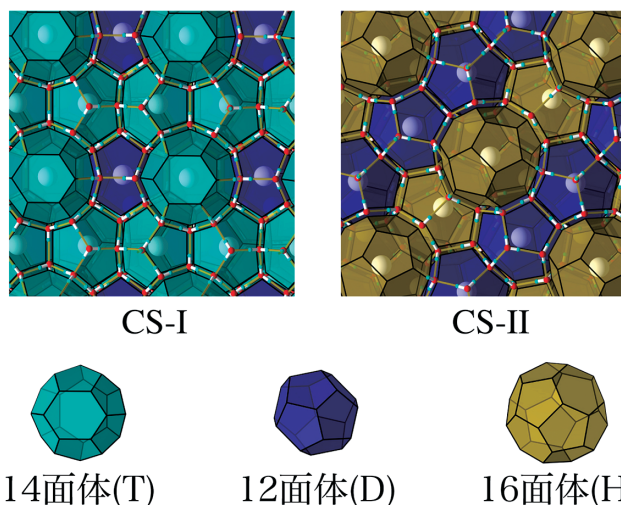


図 1: クラスレート構造 CS-I と CS-II と, それを構成する D ケージ (12 面体; 青), T ケージ (14 面体; 緑), H ケージ (16 面体; 黄).

Figure 1: Clathrate structures CS-I and CS-II and their component cages, D (dodecahedral; blue), T (tetradeca-hedral; green), and H (hexadeca-hedral; yellow).

1) 岡山大学大学院自然科学研究科 責任著者 松本 正和

E-mail: vitroid@gmail.com

¹ Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama, Japan

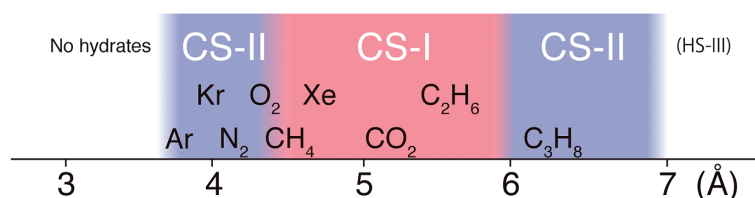


図2：ゲスト分子のサイズと結晶構造の関係。

Figure 2: Empirical relation between the size of the guest molecule and the crystal structure.

類¹が知られており、いずれも水分子が水素結合で作る、多面体型のケージ構造をつめあわせた構造とみなせる。

CS-I 構造は、 5^{12} ケージ（五角形 12 面で構成される 12 面体）と $5^{12}6^2$ （五角形 12 面と六角形 2 面で構成される 14 面体）の組みあわせでできている。CS-II 構造は、 5^{12} ケージと $5^{12}6^4$ で構成される。ケージの種類によって内部空間の広さが異なるため、結晶構造はゲスト分子の大きさに依存すると言われている。（図 2）サイズが小さい 5^{12} ケージが最も多いのは CS-II なので、ゲスト分子が小さい場合には CS-II が選ばれる。もう少し分子が大きくなると、2 番目に大きなケージ $5^{12}6^2$ を多数持つ CS-I 構造が選ばれ、さらに分子が大きくなると、16 面体ケージ $5^{12}6^4$ を持つ CS-II が再び選ばれる。

さらにゲスト分子が大きく、2 分子種以上により安定になる場合（Sloan and Koh, 2008）や、ゲストの分圧が高い場合（Manakov et al., 2004）には、HS-III が選ばれる。HS-III 構造は、 5^{12} 、 $4^35^66^3$ と 20 面体の特大ケージ $5^{12}6^4$ の 3 種類のケージで構成され、五角形、六角形のほか、四角形も含まれる。

ただし、臭素 Br_2 ハイドレートは例外で、常圧で、これら 3 種類のいずれとも異なる、正方晶の TS-I 構造になる¹¹。この構造は 5^{12} と $5^{12}6^2$ のほかに、15 面体の $5^{12}6^3$ ケージを持つ。

以下の議論では、水のネットワークの歪みが大きい、4 員環を含むクラスレート構造は除外し、5、6 員環のみからなるネットワーク構造を扱うことにする。このようなネットワーク構造は、同じく 5、6 員環のみで構成されたフラーレンやカーボンナノチューブにちなんで、立体フラーレン（Space Fullerene）とも呼ばれている。（Dutour Sikirić et al., 2010）

3. 結晶構造の構成原理

多面体の大きさや組みあわせ方は結晶構造によって異なるが、いずれの構造にも共通な特徴を知ると、その構造の構成原理が理解しやすい。ゲスト分子の視点に立てば、ゲスト分子は 20～28 分子（HS-III の特大ケージの場合は 36 分子）の水分子の水素結合が形成する、多面体状のケージに捉えられている。（図 1）多面体の面は、水素結合の環で構成される。CS-I と CS-II は五員環と六員環のみでできており、HS-III は歪みの大きな四員

環も含む。

一方、水分子の視点に立つと、1 つの水分子は必ず 4 つのケージに属し、4 つのゲスト分子（あるいはゲストが入っていない、空のケージ）に囲まれているように見える。（図 3）これは、水が 1 分子につき 4 本の水素結合を作るのを好み、その結合を正四面体の頂点の方向に向けるのを好むことに由来する。水は疎水的なゲスト 4 分子のはざまに入ることで、水素結合を氷と同じく 4 本維持することができ、氷なみに安定となる。（Matsumoto, 2010）

つまり、クラスレートハイドレートの構造を、多面体のケージで空間充填した構造ととらえると、至るところで 4 つのケージが 1 つの水分子を共有して組みあわさっていることがわかる。（図 4）ケージを構造の基本単位とみなせば、この構造はケージの四面体充填（Tetrahedrally close-packed, TCP）構造である。

図 4 からわかるように、隣接するケージの中心（ゲスト分子位置）同士を線で結んでいくと、そのネットワークは四面体充填構造になる。逆に、隣接する四面体の中心同士を線で結んでいくと、そのネットワークは水の氷

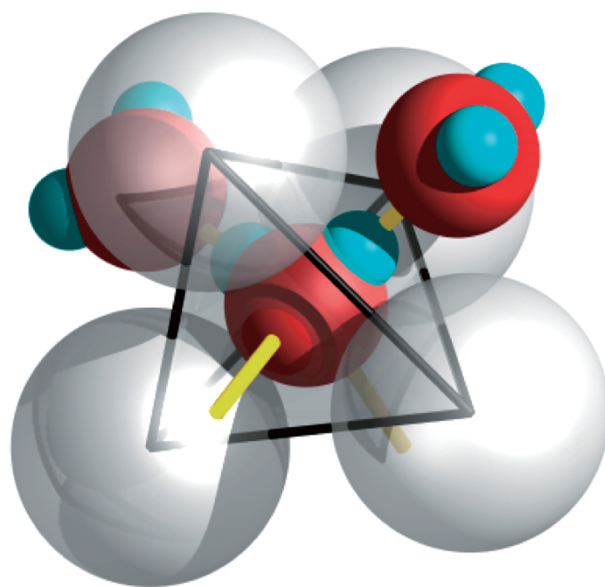


図3：1つの水分子を、4つのゲスト分子が囲んだ構造。水分子は、ゲスト分子の隙間から、4つの隣接水分子と水素結合を作ることができる。

Figure 3: Local packing structure of a water molecule surrounded by four guest molecules. Water molecule can make four hydrogen bonds with four neighboring water molecules through the gap between guests.

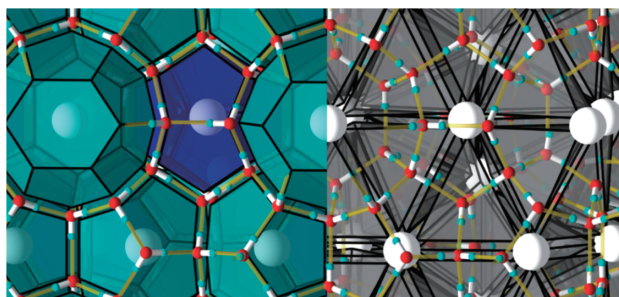


図4：左：水の配置（赤丸が酸素、水色が水素、黄色は水素結合）に注目すれば、多面体ケージをつめあわせた構造に見える。多面体の中央にはゲスト分子が位置する。右：全く同じ構造を、ゲスト分子（白丸）の配置に注目すれば、四面体充填構造であることがわかる。四面体の中心には必ず水分子が1つある。

Figure 4: Left: Polyhedral packing structure built of water molecules. A guest molecule (white sphere) occupies each polyhedral cage. Right: Polytetrahedral packing structure built of guest molecules. A water molecule (red and sky-blue spheres are oxygen and hydrogen atom of a water molecule, respectively) occupies each tetrahedron.

素結合ネットワークに重なり、ケージ構造をうかびあがらせる。このように、クラスレートの構造では、水とゲスト分子の配置は双対の関係にある。

4. 結晶構造の（非）多様性

ところで、球の最密充填構造として知られる、面心立方格子では、球の局所配置は1:2の割合で正八面体または正四面体となっている。局所配置としてみれば、正八面体よりも正四面体のほうがわずかに密度（充填率）が高いが、正四面体だけで空間を埋めつくそうとすると、わずかに隙間ができてしまい、正四面体だけで無限に周期的な結晶構造を作ることができない。（図5）このため、正四面体の局所充填構造だけで空間充填された結晶は存在しない。

しかし、四面体にわずかな変形を許すことで、四面体を5つ合わせた、局所的な充填構造を実現できる。この構造を双五角錐と呼ぶ。これと双六角錐などを組みあわせることで、幾何学的フラストレーションを蓄えることなく、空間を充填できるようになる。（図6）このよう

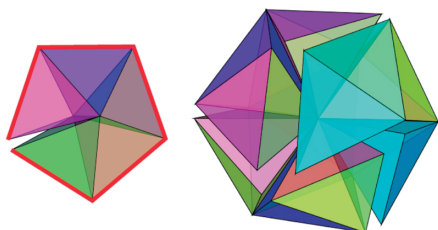


図5：左：正四面体を5つ組みあわせるとギャップが生じる。右：20個組みあわせるとギャップはさらに広がる。

Figure 5: Left: Combination of five regular tetrahedra leaves a small gap. Right: The gap becomes larger when twenty regular tetrahedra are combined.

な結晶構造を四面体充填構造と呼び、特に双五角錐と双六角錐のみの局所充填構造（Kasper 多面体）で構成される四面体充填構造を Frank-Kasper (FK) 構造と呼ぶ。（Frank and Kasper, 1959）

FK 構造は、合金結晶の構造として広く知られており、現在までに、27 種類の FK 構造の合金結晶が実際に合成され、その多様性は理論上は無限にあると考えられている。（Dutour Sikirić et al., 2010）前節では、クラスレートのケージの配置（ゲスト分子の位置）は四面体充填になっていると述べたが、実際、CS-I, CS-II 結晶構造のケージの配置は、それぞれ FK 構造の A 15, C 15 構造の原子配置と相同である¹¹。また、任意の FK 構造の合金結晶の金属原子の位置にゲスト分子を置き、四つの隣接するゲスト分子が作る四面体の中心に、それぞれ水分子を置くと、仮想的なクラスレートハイドレート構造を構成できる。つまり、多種多様な FK 構造に双対な、多種多様なクラスレートハイドレート構造を想定できる。これらの構造は、五員環と六員環からなる4種類の基本的なケージのみから構成される立体フラーレン構造なので、結合の歪みが小さく、ゲスト分子がこれらの構造のケージにフィットすれば、安定相として生じても不思議はない。

実際、Frank と Kasper は合金の分野で著名な論文（1959）で、クラスレートハイドレートの様々な新たな結晶構造（当時はまだ CS-I と CS-II しか知られていなかった）が将来発見されると预言している。しかし、その後50年経ち、FK 構造の合金は多数発見されたが、その双対であるクラスレートハイドレートの構造はほとんど増えていない。

なぜクラスレートハイドレート結晶の種類が少ないの

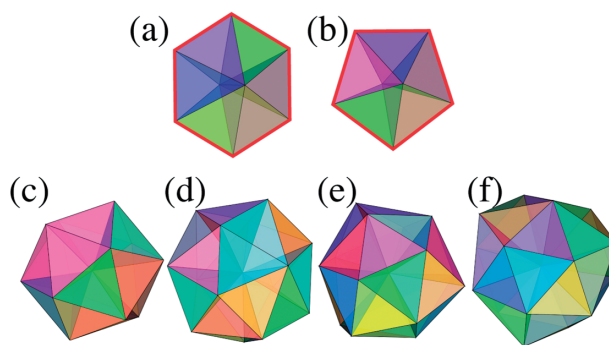


図6：四面体に多少の歪みを許し、2種類の基本構造、双六角錐(a)と双五角錐(b)を作る。これらのみの組み合わせでできた構造が Frank-Kasper 構造である。(c)~(f)には、4種類の Kasper 多面体を示す。いずれも双六角錐と双五角錐の組み合わせでできており、面の数はそれぞれ20, 24, 26, 28面、中心原子の配位数は12, 14, 15, 16である。

Figure 6: (a) (b) hexagonal and pentagonal bipyramids by allowing small distortions to the regular tetrahedra. (c) (d) (e) (f) Four Kasper polyhedra built of hexagonal and pentagonal bipyramids. Numbers of faces are 20, 24, 26, and 28, and coordination numbers are 12, 14, 15, and 16, respectively.

かについては、これまで、CS-I と CS-II がともに安定な構造である（これは説明になっていないが）、平面六員環が不安定だから、15 面体構造が不安定だから、など、様々な説明が試みられてきた。Kosyakov ら (1999) は、様々なクラスレートハイドレート構造についてポテンシャルエネルギー計算を行い、各結晶構造のどの部分に水素結合角の歪みが生じるかを検討して、新構造の可能性を探った。ただし、ゲストを内包することによる安定性の変化については考慮されていない。大きいケージを構成している平面六角形は、氷を構成する椅子型／舟型六角形に比べ、結合角が広いので、不安定であるという説明もされているが、CS-I が最も多数の六員環を含むにも関わらず、非常に安定であることを考えると、あまり説得力がない。実際上、CS-I と CS-II しか出現しないから、ほかの構造を考える必要はないのだという意見は、実験家からしばしば耳にする。しかし、準安定相は結晶化や解離の微視的過程に大いに影響を与える可能性があるし、新しい結晶構造は、新規な物性をもたらす可能性もある。いずれにせよ、CS-I と CS-II だけをいくら調べても、なぜその 2 つの構造しかできないのか、という疑問には決して答えられないのは確かである。FK 型合金構造の研究により、どのようなクラスレート結晶構造の候補があるかがあらかじめわかっている (Dutour Sikirić et al., 2010) ので、理論的には、自由エネルギー計算を行えばどの相が最も安定になるかはわかる。その起源を調べれば、結晶構造の安定性によるのか、ゲスト分子が包接されることで安定化しているのかもわかる。ただし、すべての結晶構造の候補とあらゆるゲスト分子のサイズや相互作用の組みあわせについて、様々な混合比、温度、圧力で、自由エネルギー計算を行うのは容易ではなく、このことが、構造選択性の理解を妨げてきた。ともあれ、まずは理論計算の方法を見ていこう。

5. 理論による化学ポテンシャルの推定

ガスハイドレートの安定性を見積る標準的な理論として、van der Waals and Platteeuw (vdWP) の理論 (1959) がある。これは、次の 3 つの仮定をおき、ガスハイドレートの分配関数をシンプルな形で表現する。

- 仮定 1：異なるケージに含まれるゲスト分子は独立である。
 仮定 2：ゲスト分子はホスト格子の振動に影響を与えない。
 仮定 3：各ケージはたかだか 1 分子のゲストを内包する。

このうち、仮定 3 は外しても以下の議論に影響を与え

ないが、ここでは簡単のため、各ケージには最大でも 1 分子しか入らず、またゲスト分子は 1 成分で単原子分子として式を展開する。1 つのケージを複数の分子が占有する（多重占有）場合、多原子分子の場合、混合ガスの場合については文献に詳しいので、そちらを参照してほしい。(Tanaka and Kiyohara, 1993; Tanaka, 1994; Tanaka et al., 2004; Koyama et al., 2005)

温度 T でのガスハイドレートの大分配関数は、これにより、次のように書ける。

$$\Xi = \exp(-\beta A_w^0) \prod_k C_k(T)^{N_k} = Z_0 \Xi' \quad (1)$$

ただし、 $\beta = 1/k_B T$ 、 k はケージの種類を表し、 N_k はケージの個数、 A_w^0 はゲストが入っていない結晶格子の自由エネルギー、 $C_k(T)$ はケージの分配関数である。水の化学ポテンシャル μ_c は、ただちに次のように書ける。

$$\mu_c = -k_B T \frac{\partial(\ln Z_0 + \ln \Xi')}{\partial N_w} = \mu_c^0 + \Delta\mu_c \quad (2)$$

ただし N_w は水の分子数、前者はホスト格子の寄与、後者はゲスト分子がケージを占有することの寄与である。ゲストがホストに影響を与えないという仮定により、ホストとゲストの寄与を明確に分離でき、それぞれ別個に計算できる。

ホスト格子の寄与とはつまり、ゲストを含まない空の結晶格子の自由エネルギーにほかならない。これは様々な計算方法があるが、例えば以下のように、調和振動子近似により、絶対零度でのポテンシャルエネルギー u と振動の自由エネルギー $f^{(h)}$ の和で容易に計算できる。

$$\mu_c^0 = u + f^{(h)} = u + k_B T \sum_i^{6N_w-3} \ln(2 \sinh(\beta h \nu_i / 2)) / N_w \quad (3)$$

ただし、 ν_i は i 番目の規準振動の振動数、 h はプランク定数である。

なお、プロトンディスオーダーによる残余エントロピーの寄与 $N_w k_B T \ln \frac{3}{2}$ は、プロトンディスオーダー相同士の自由エネルギーを比較する場合には相殺するので省略する。

ゲスト分子がケージを占有することの寄与は、次のように計算される。

$$\frac{\Delta\mu_c}{k_B T} = -\frac{\partial \ln \Xi'}{\partial N_w} = -\sum_k \alpha_k \ln C_k(T) \quad (4)$$

ただし、 $\alpha_k = N_k / N_w$ は水 1 分子あたりの k 面体ケージの個数である。 $C_k(T)$ は k 面体ケージの分配関数で、ケージにたかだか 1 分子しか入らない場合には次のように書ける。

$$C_k(T) = 1 + \exp(\beta(\mu_g - f_k)) \quad (5)$$

μ_g はゲストの化学ポテンシャルで、ゲストが不溶性の単原子気体の場合には、理想気体を仮定することで圧力と温度から計算される。

$$\mu_j = -k_B T \ln \left(\left(\frac{2\pi m_j k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T}{p_j} \right) \quad (6)$$

ゲスト分子が液体の場合や水溶性の場合には、別の手段で化学ポテンシャルを計算する必要がある。 f_k は k 面体ケージに捉えられたゲスト分子の自由エネルギーであり、単原子分子の場合は次の積分で計算される。

$$f_k = -k_B T \ln \left[(mk_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2} \int_{V_k} \exp(-\beta w(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \right] \quad (7)$$

ただし、 m は分子の質量、 $w(r)$ はゲスト分子と周囲の水分子の間の相互作用エネルギーで、積分はケージ内部で実行される。多重占有がある場合や混合ガスの場合、ゲスト分子が多原子分子の場合は $C_k(T)$ の詳細が違ってくるが、式(4)は変化しないことに留意してほしい。

Matsumoto と Tanaka (2011) の計算では、vdWP 理論の仮定に加えて、以下の仮定を導入した。

仮定 4 : f_k の値が、同じ温度圧力では結晶構造に依らない。

例えば、12 面体ケージであれば、CS-I の 12 面体ケージでも CS-II の 12 面体ケージでも、 f_k の値は等しいとみなすのである。ケージの種類ごとの f_k の値は文献 (Matsumoto and Tanaka, 2011) を参照されたい。

実際の計算では、水分子は TIP4P 水分子モデルを、ゲスト分子は Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。相互作用の大きさと分子のサイズによって、結晶構造がどのように選択されるかを明らかにするため、ゲスト分子が多原子分子の場合も、近似的に単サイトの Lennard-Jones モデルで表現する。

6. ケージの比率に関する経験則

FK 構造の結晶の配位数には面白い規則性が知られている。例えば、A 15 相では、原子の配位数はすべて 12 配位 (D) もしくは 14 配位 (T) となっており、その比率は 1 : 3 である。これを $D^1 T^3$ と表記することにしよう。Z 相では 12, 14 配位以外に 15 配位 (P) が混在していて、その比率は 3 : 2 : 2 である。上の表記にならえば、 $D^3 T^2 P^2$ となる。一方、 σ 相では、12, 14, 15 配位の比率は 5 : 8 : 2 となっていて、これは $D^5 T^8 P^2 = (D^1 T^3)^2 (D^3 T^2 P^2)$ と書ける。つまり、 σ 相の D, T, P 原子の個数は、A 15 相の 2 倍と Z 相の「和」に

なっている。このような関係は、様々な FK 構造の間で成り立つのだが、これを Yarmolyuk and Kripyakevich (1974) が次のように定式化した。12, 14, 15, 16 配位原子をそれぞれ D, T, P, H と表記すると、任意の FK 型合金の各配位原子の個数は、経験的に次のように表現できる^{iv}。

$$(D^1 T^3)^p (D^2 H^1)^q (D^3 T^2 P^2)^r \quad (8)$$

ただし、 p, q, r は結晶構造に固有の定数である。 $D^2 H^1$ とは C 15 構造のことなので、配位数に関する限り、任意の FK 型合金は、3 種類の基本構造 A 15, C 15, Z の混合物と言える。

クラスレートハイドレートの構造は FK 構造の双対なので、Yarmolyuk らの経験則はそのままクラスレートハイドレートにあてはめられる。12, 14, 15, 16 面体ケージをそれぞれ D, T, P, H と表記すると、任意の FK 型クラスレートハイドレートの、ケージの個数の組み合わせも式(8)となる。 $D^1 T^3, D^2 H^1, D^3 T^2 P^2$ は、クラスレートハイドレートの構造 CS-I, CS-II, HS-I で、これらはそれぞれ FK 構造 A 15, C 15, Z の双対構造である。なお、以後の議論では、FK 構造の双対であるクラスレート構造については、Dyadin and Uda-chin (1987) で命名されているものはその名称を使い、それ以外は合金結晶構造の呼称を用いる。

HS-I 構造は安定相のクラスレートハイドレート結晶構造としてはまだ発見されていないが、Yang et al. (2009) は、Xe ハイドレートの準安定構造が HS-I になることを報告している。HS-I の構造は、HS-III の特大ケージを 2 つの 14 面体ケージに分割した構造で、HS-III に酷似しており、高压で生成した HS-III 構造の Xe ハイドレートを低温で減圧緩和することで HS-I に変換できる。

ところで、先に述べた通り、クラスレートハイドレートでは、1 つの水分子は必ず 4 つのケージに共有されている。12, 14, 15, 16 面体ケージはそれぞれ 20, 24, 26, 28 分子の水で構成されているので、任意の結晶構造 A に含まれる k 面体ケージの個数 $N_k^{(A)}$ と、水分子の個数 $N_w^{(A)}$ には次の関係が成り立つ (Matsumoto and Tanaka, 2011)。

$$20N_{12}^{(A)} + 24N_{14}^{(A)} + 26N_{15}^{(A)} + 28N_{16}^{(A)} = 4N_w^{(A)} \quad (9)$$

式 (8) は同じ記号を使って次のように書ける。

$$N_k^{(A)} = pN_k^{(\text{CS-I})} + qN_k^{(\text{CS-II})} + rN_k^{(\text{HS-I})} \quad (10)$$

さらに式 (9) の線形性から、次の式も得られる。

$$N_w^{(A)} = pN_w^{(\text{CS-I})} + qN_w^{(\text{CS-II})} + rN_w^{(\text{HS-I})} \quad (11)$$

これらを組み合わせると、FK 型クラスレートハイドレート構造 A のケージ個数について、次の式が導かれ

る.

$$\frac{N_k^{(A)}}{N_w^{(A)}} = x^{(A)} \frac{N_k^{(CS-I)}}{N_w^{(CS-I)}} + y^{(A)} \frac{N_k^{(CS-II)}}{N_w^{(CS-II)}} + z^{(A)} \frac{N_k^{(HS-I)}}{N_w^{(HS-I)}} \quad (12)$$

式 (4) で導入した記号を使えば, 次のようになる.

$$\alpha_k^{(A)} = x^{(A)} \alpha_k^{(CS-I)} + y^{(A)} \alpha_k^{(CS-II)} + z^{(A)} \alpha_k^{(HS-I)} \quad (13)$$

ただし, $x^{(A)}$ は次のように定義される, 構造に固有の定数である.

$$x^{(A)} = \frac{pN_w^{(CS-I)}}{pN_w^{(CS-I)} + qN_w^{(CS-II)} + rN_w^{(HS-I)}} \quad (14)$$

$y^{(A)}$, $z^{(A)}$ も同様に定義される. $x^{(A)}$, $y^{(A)}$, $z^{(A)}$ は, 構造 A が, 3 基本構造 CS-I, CS-II, HS-I をどのような比率で混合した構造であるかを示す, ケージ構成比である. これらの間には, 明らかに次の関係が成り立つ.

$$x^{(A)} + y^{(A)} + z^{(A)} = 1 \quad (15)$$

ただし, $0 \leq \{x^{(A)}, y^{(A)}, z^{(A)}\} \leq 1$ である. つまり, ケージ構成比は図 7 のような三角図で表現できる.

表 1 には, 様々な FK 構造のケージ構成比を示す. 図 7 において, 一つの点に複数の構造が重なっていることに注意して欲しい. 例えば, C 15 (CS-II) と C 14 (HS-II), C 36^v は, ケージ構成比は等しいが, ケージの幾何学的配列が異なる. TS-I と H, P と δ も同様である.

7. 化学ポテンシャルの線形関係と安定相の決定原理

vdWP 理論から導かれる式 (4) と, Yarmolyuk らの経験則から導かれる式 (13) は, 両者とも同じ変数

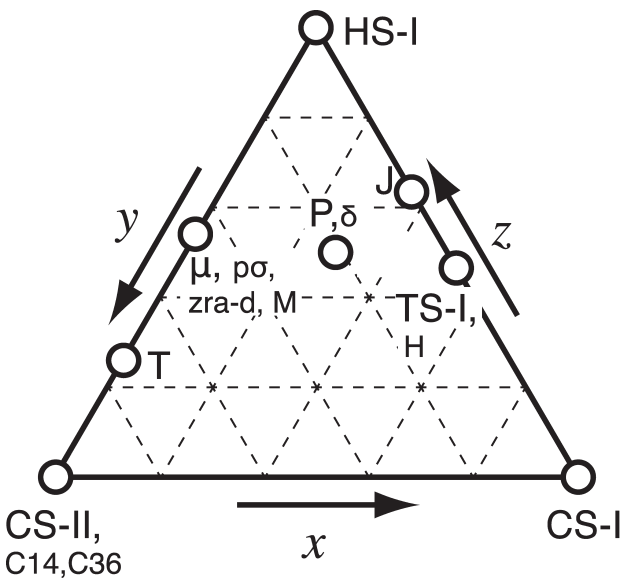


図 7: ケージ構成比の三角図.

Figure 7: Ternary diagram of cage compositions of various clathrate structures.

α の線形結合になっているので, これらを組み合わせることで, 直ちに次の式が得られる.

$$\Delta\mu_c^{(A)} = x^{(A)} \Delta\mu_c^{(CS-I)} + y^{(A)} \Delta\mu_c^{(CS-II)} + z^{(A)} \Delta\mu_c^{(HS-I)} \quad (16)$$

つまり, 任意の FK 型クラスレートハイドレートの $\Delta\mu_c$ は, 基本 3 構造のケージ占有による化学ポテンシャル寄与 $\Delta\mu_c$ を, ケージ構成比で内挿すれば得られる. この様子を図 8 に示す.

表 1: ケージ構成比 (Matsumoto and Tanaka, 2012)

Table 1: Cage compositions (Matsumoto and Tanaka, 2012).

Frank-Kasper	Clathrate	x	y	z
A 15	CS-I	1	0	0
σ	TS-I	23/43	0	20/43
H	—	23/43	0	20/43
J	—	23/63	0	40/63
Z	HS-I	0	0	1
P	—	23/80	17/80	1/2
δ	—	23/80	17/80	1/2
μ	—	0	17/37	20/37
P σ	OS	0	17/37	20/37
zra-d	—	0	17/37	20/37
M	—	0	17/37	20/37
T	—	0	17/23	20/37
C 15	CS-II	0	1	0
C 14	HS-II	0	1	0
C 36	—	0	1	0

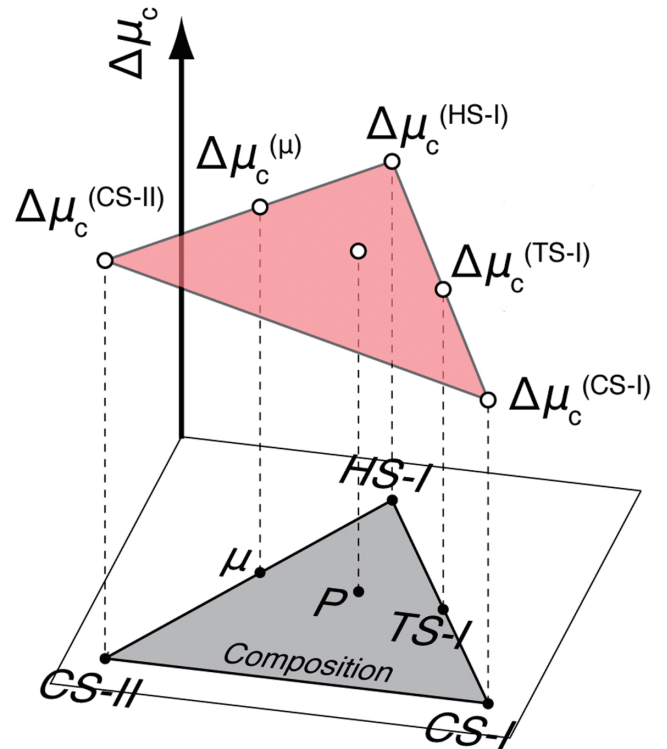


図 8: 6 種類の FK 型ハイドレート構造のケージ構成比と, $\Delta\mu_c$ の関係の模式図.

Figure 8: Illustration how the cage composition of 6 clathrate structures and $\Delta\mu_c$ of them are related.

式 (16) より, すべての FK 型クラスレートハイドレートの $\Delta\mu_c$ は同一平面内で, 3 基本構造の $\Delta\mu_c$ が作る三角形の内側にある. このことは, ゲスト分子の大きさや圧力をいかに調節しても, $\Delta\mu_c$ が連動して変化してしまうため, 特定の結晶構造だけを安定にすることができないという強い制約を意味する. 式 (16) は, 式 (4) のケージ内の分配関数 C_k の詳細にも依存しないので, ケージが多重占有されても, あるいは 2 成分以上の混合気体を用いても, この制約を破ることができない.

式 (2) に示した通り, ガスハイドレートの化学ポテンシャルは, ゲストを含まない空の結晶格子による化学ポテンシャル寄与 μ_c^0 と, ゲストからの寄与 $\Delta\mu_c$ の和で表せる. 主要な FK 型クラスレートハイドレートの μ_c^0 の値は文献 (Matsumoto and Tanaka, 2012) にまとめられている. μ_c^0 を図 8 に書き加えると図 9 のようになる. 三角形から垂れ下がる振り子は, 各結晶構造の μ_c^0 を示し, その先端の高さが, 各結晶構造の安定性を示している. ゲスト分子のサイズや混合比, 相互作用が変化すると, $\Delta\mu_c$ の三角形の傾きが変わり, 最安定相が入れかわる. なお, CS-II と C 14, C 36 のように, ケージ構成比が同一の結晶の場合は, $\Delta\mu_c$ が等しいので, 空の

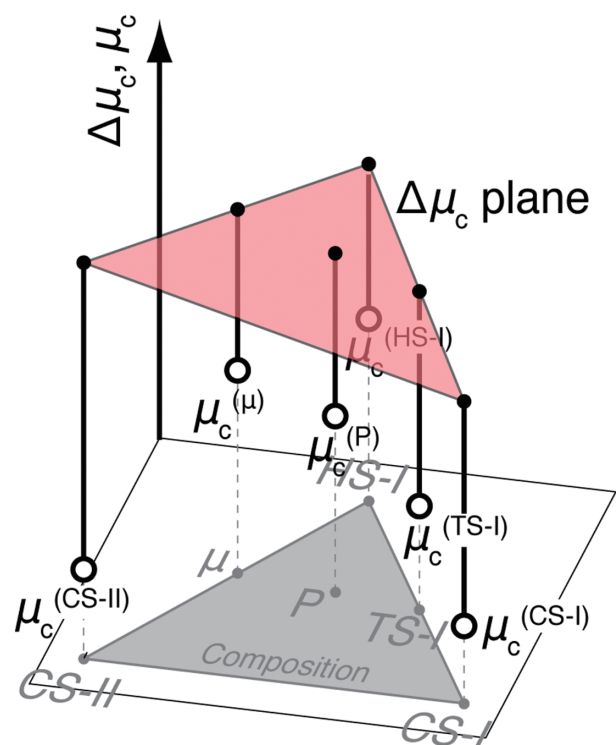


図 9: 上の三角形が $\Delta\mu_c$ を, そこから垂れ下がる振り子の長さが μ_c^0 を表し, 先端の白丸の高さがその構造の化学ポテンシャル μ_c を表す. HS-I 構造は μ_c^0 が高い (振り子が短い) ため, 三角形がかなり傾いても, 最安定相にはなれない.
Figure 9: Illustration how the stability can be estimated. Black points on the upper triangle indicate the $\Delta\mu_c$ of various crystal structures. Length of the swinging rod indicates the μ_c^0 of the structure and the height of the dropped empty circles indicate the stability of the structure, μ_c .

結晶格子による化学ポテンシャル寄与 μ_c^0 の大小だけで安定性が決まる.

図 10 には, ゲスト分子の Lennard-Jones パラメータに対して, 相図を描いた. ゲスト-ホスト相互作用が弱い場合には, CS-I または CS-II しか安定にならないという経験則を正確に再現している. また, ゲスト-ホスト相互作用がかなり大きい場合に, ごく限られたゲスト分子サイズでのみ TS-I 構造が安定になることがわかる. 臭素の分子サイズと相互作用はまさにこの狭い領域におさまる. HS-I を安定にするためには, さらに強い相互作用が必要となるが, これについては後で述べる.

8. 一般化相図と準安定相

図 9 からは, さらに幾何学的な制約を読みとれる. 振り子をつりさげる三角形 ($\Delta\mu_c$ 平面) の傾きを変えても, 個々の振り子を別々に動かすことはできないので, 振り子の長さ (μ_c^0) が決まるとただちに, どの点が最安定になりうるかが決まってしまう. 最安定になりうる構造は次の方法で直ちに決定できる. 図 11 のように, すべての振り子の先端の点を使って下方凸包を描いた時に, その凸包に含まれる点以外は, いかに三角形の傾きを変えても, 一番下に来ることはできない, つまり最安定相にはなれないのである. 今回調査した全 FK 型クラスレートハイドレート構造の中で, CS-I, CS-II, TS-I, HS-I 構造のみが最安定相になりうる事がわかる. その他の結晶構造, 例えば図 11 に示した中では, μ 相と P 相は決して安定相になれない, 永久準安定相であ

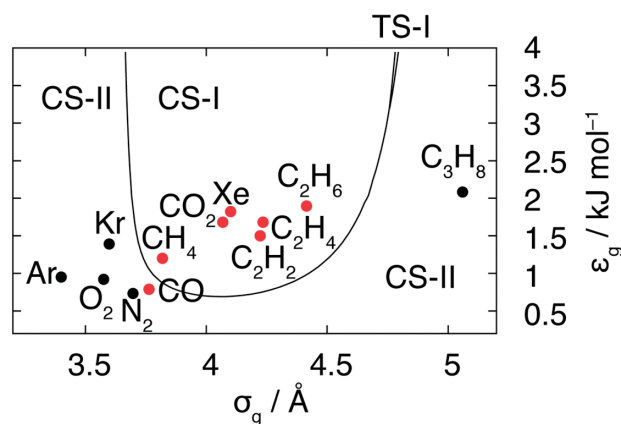


図 10: 理論から得られた, ゲスト分子の Lennard-Jones パラメータに関する相図. 温度 273 K, 気体の分圧は 10 MPa. 赤点と黒点はそれぞれ, CS-I, CS-II 型結晶となることが実験により報告されている分子の Lennard-Jones パラメータを示す (Hirschfelder et al., 1954).
Figure 10: Theoretically estimated phase diagram against the Lennard-Jones parameters of the guest molecule. Temperature is 273K and partial pressure of the guest gas is 10 MPa. Red and black points indicate the Lennard-Jones parameters of the molecules whose clathrate hydrate structures are known to be CS-I and CS-II in reality, respectively (Hirschfelder et al., 1954).

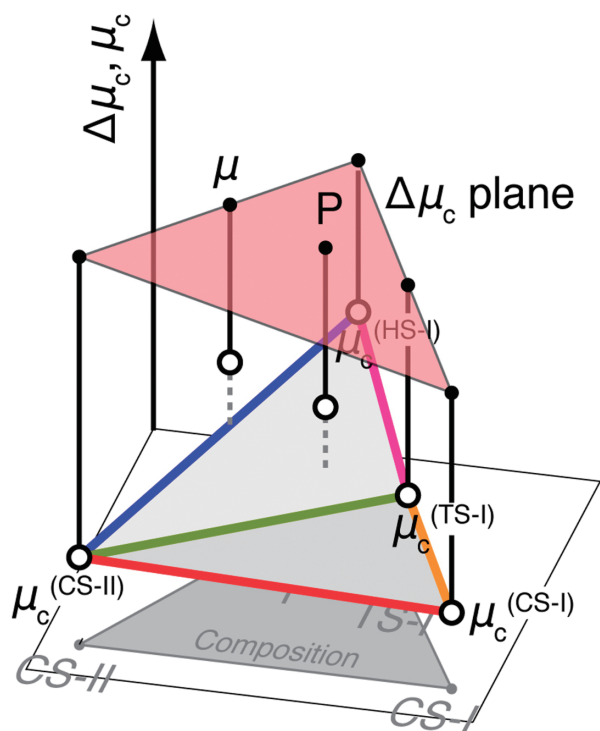


図 11: μ_c の点の集合で作る, 下方凸包を描いた. $\Delta\mu_c$ 平面をどのように傾けても, μ_c (白丸) が下方凸包にのっていない構造を, 凸包よりも下 (最安定) にすることはできない.
Figure 11: Lower convex hull made from chemical potentials μ_c of various phases. It indicates the fact that the points off the convex hull can never become the lowest no matter how the $\Delta\mu_c$ triangle is tilted.

る. このような準安定相の μ_c (振り子の先端の高さ) は, 三角形の傾きが変わると変動し, 最安定相からの化学ポテンシャル差も変化するが, 幾何学的な要請により, 凸包からの高さは常に一定に保たれる. そして, この高さは, 準安定相の化学ポテンシャルが最安定相の化学ポテンシャルに近づくように三角形の傾きを選んだ時の, 両者の化学ポテンシャル差を示している.

つまり, どの結晶構造が最安定になれるかは, ゲスト分子には依らずに, 各結晶構造の μ_c^0 の値と, 各結晶構造のケージ構成比だけで決まってしまうということになる. FK 型合金には多様な結晶構造が見付かっているのに, クラスレートハイドレートにはほとんど見付かないのは, このようなクラスレート化合物特有の厳しい制約のためであることがわかった.

ゲスト分子が, 三角形 ($\Delta\mu_c$ 平面) の傾きを変えることしかできず, どの相が安定になるかはこの傾きだけで決まるというのなら, 三角形の傾きに対して相図を作るのが自然である. 図 12 には, 三角形の傾き, すなわち, $\Delta\mu_c^{(HS-I)}$ に対して $\Delta\mu_c^{(CS-I)}$ と $\Delta\mu_c^{(CS-II)}$ がどれだけ大きいかを縦横の軸とし, 各相の化学ポテンシャル平面を重ねた図を示す. 各平面の傾きはケージ構成比のみで決まり, 高さはクラスレートハイドレートの化学ポテンシャル μ_c を表している. また, 原点での平面の高さは, μ_c^0 を表す. 最も下に来る相が, 最安定相なので, 化学ポテ

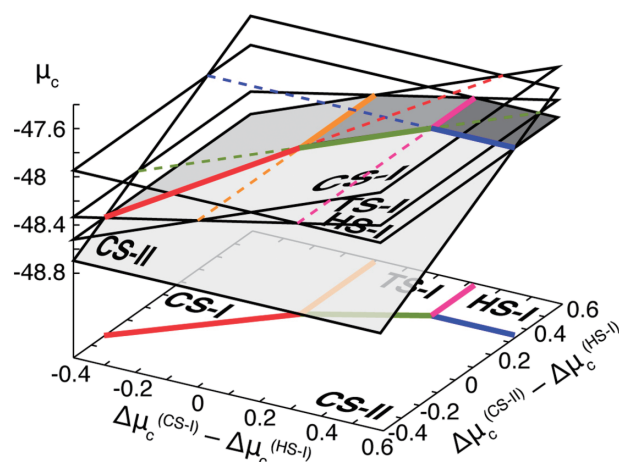


図 12: 三角形の勾配に対する, 各相の化学ポテンシャル μ_c . 相境界の色は, 図 11 と対応している.
Figure 12: Chemical potential planes, μ_c , of various phases plotted against the slope of the $\Delta\mu_c$ triangle. Colors of the phase boundaries correspond to those in Figure 11.

ンシャル平面の上下関係から, 一般化相図 (図 13) を描くことができる. 一般化相図上の共存線の勾配は, 共存する 2 相のケージ構成比のみで決まる. また, 一般化相図での, 各相の領域の境界線は, 図 11 の下方凸包の双対図形となる.

図 12 には安定相となりうる 4 相しか描いていないが, すべての FK 型クラスレートハイドレート構造について, 同じように化学ポテンシャル平面を重ねれば, 各準安定相の化学ポテンシャルが, 最安定相の化学ポテンシャルに最も近付くような, 三角形の傾きを知ることができる. 幾何学的に明らかのように, A 相と B 相の混合相 (三角図上で A 相と B 相を結ぶ線上にある相) である C 相の化学ポテンシャル平面の傾きは, A 相の化学ポテンシャル平面と B 相のそれとの中間なので, A 相と B 相の化学ポテンシャル平面が交差する時に, もっとも C 相の化学ポテンシャルが A, B 両相の化学ポテンシャルに近づく. 例えば, μ 相は HS-I と CS-II 相の混合相であり, 三角図 11 上では青い辺の上にあるので, 図 13 の一般化相図では, 青い共存線の付近で最安定相との化学ポテンシャル差が最小になる. また, P 相は 3 基本構造の混合相であり, 三角図上では青, 桃, 緑の線に囲まれた領域にあるので, 図 13 の一般化相図上では, 青, 桃, 緑の共存線が交わる三重点付近で最安定相との化学ポテンシャル差が最小になる. このように, 一般化相図と三角図から, 準安定相の安定性の序列や, 安定相と準安定相の化学ポテンシャル差など, 非常に多くの情報を汲みとることができる.

前節で述べた通り, TS-I 構造が安定になるためには, かなり大きなゲストホスト間相互作用が必要になるが, あまり相互作用が強すぎると, クラスレート構造自体を不安定化してしまう (Koga et al., 1994) ため, TS-I よりもさらに強い相互作用を要する HS-I 構造を形成する

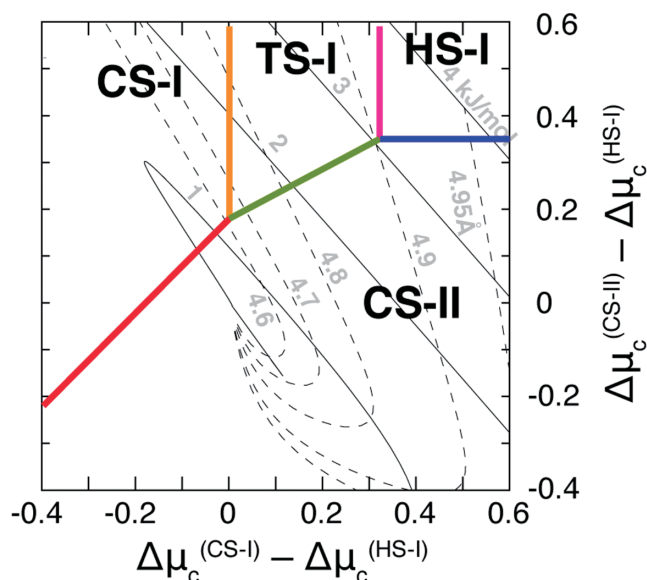


図 13：一般化相図。等高線は、10 MPa、273Kにおいて、ゲスト分子の大きさとゲスト-ホスト相互作用の大きさに、 $\Delta\mu_c$ の三角形がどれだけ傾き、その結果どの結晶構造が選択されるかを示している。細い実線は、ゲスト-ホスト相互作用の強さ ϵ_{gw} を、細い点線はゲスト分子の直径 σ_g を表す。
Figure 13: The generalized phase diagram. Thin solid and dashed contours are guest-host interaction strength, ϵ_{gw} , and the size of the guest molecule, σ_g , respectively, at 10MPa and 273K, and they indicate how the $\Delta\mu_c$ plane in Figure 11 is slanted and which phase becomes the most stable as a result.

ゲスト分子はまだ発見されておらず、当然 HS-I との共存線に到達することも不可能である。この点で、図 11 の青・桃辺上や、青・桃、緑辺に囲まれる領域にある FK 型準安定相を見付けることも困難であろう。一方、Hellmer and Pearson (1987) によれば、幾何学的な制約により、図 11 の赤辺上には FK 相は存在しない。これらを総合すると、もし 4 つの安定相以外の新しい FK 型構造が見付かるとすれば、CS-I/TS-I 共存線か CS-II/TS-I 共存線の近くの可能性が高く、それは準安定相となる。

9. 炭素族クラスレートの構造選択則

クラスレートハイドレートに似た構造を作る物質として、炭素族 (C, Si, Ge, Sn) クラスレート化合物が知られている。これらの元素は水分子の水素結合ネットワークと同様、4 配位の結合構造を好み、ゲスト原子をとりこんでガスハイドレートと同形の結晶構造になる。水に比べて結合が短いため、ケージの体積が小さく、大きな分子を閉じこめることはできないが、ケージの中に包接されるゲスト原子の種類によって、超伝導性、熱電性、光電性など様々な物性を付与できるため、新素材の候補として注目を集めている (Adam et al., 1994; 山中, 2007)。

これまで、Si, Ge, および Sn のクラスレート化合物

(2 元素以上の混合結晶も含む) で、CS-I, CS-II, および TS-I 型の結晶が得られている。^{vi}つまり、ガスハイドレートで見付かった、3 つの結晶構造が炭素族クラスレートでも見付かっており、かつそれ以外の構造は見付かっていないのである。

前節で述べたように、ガスハイドレートの場合、ゲスト分子に関する情報がなくても、空ケージの化学ポテンシャル μ_c^0 さえ得られれば、どの結晶構造が最も安定になりうるかがわかる。この議論が炭素族クラスレートにもあてはまるとすれば、ゲストが入っていない結晶格子の化学ポテンシャル^{vii} さえ計算できれば、同じように一般化相図を描くことができ、可能な結晶構造や、準安定相との自由エネルギー差を推定できる。

Stillinger and Weber (1985) のシリコン原子モデルを用いて、今回計算したすべての FK 型クラスレート構造について、この計算を行った結果、水と同じく、CS-I, CS-II, TS-I, HS-I のみが安定相となりえて、水のものに酷似した一般化相図が描けることがわかった (Matsumoto, unpublished data)。炭素族クラスレート化合物の結晶構造の種類が少ない理由も、水の場合と同じであることが推測できる。一般化相図は、炭素族クラスレートの新しい結晶構造をさがす手がかりとなるだろう。

10. 結局、新しい構造を見付けるにはどうすればいいか

五員環と六員環の組みあわせで構成される、FK 型クラスレートハイドレート (Space Fullerene) では、Yarmolyuk らの規則のため、化学ポテンシャルの値が強く束縛され、特定の結晶構造を安定にするすべがないことが明らかになった。CS-I と CS-II 構造ばかり (まれに TS-I) が出現することも説明できた。

その上で、なお CS-I, CS-II 以外の構造を創る方法を考えてみる。

1 つは、vdWP 理論が設定した、3 つの仮定を破綻させるという方法が考えられる。ゲスト-ゲスト間の相関を大きくし、ケージを特定の配列にパッキングした時だけ安定になるようなことがあれば、その構造を安定にできるだろう。ただ、ゲスト分子の相互作用が大きくなれば、ホストとの相互作用も一般には増大し、ケージを不安定にする可能性もある。

もう一つは、五員環と六員環に限定せず、4 員環や 7 員環も許容し、より多様な結晶構造を探索することである。Yarmolyuk らの規則にしばられない (ただし、別の未発見な規則性はあると思うが) メリットの一方、水素結合ネットワークの歪みが大きくなるために、安定性が下がる。

より現実的と思われる策は、準安定相をさがすことで

ある．本理論により，どの準安定相が，相図のどのあたりで最も安定になる（最安定相との化学ポテンシャル差が最小になる）かがわかる．安定相同士の相境界付近では，多数の準安定相が相対的に安定化されるので，結晶が形成される環境条件によっては，準安定相が出現する可能性はある．また，ヘテロエピタキシー成長など，積極的に準安定相を成長させる技術も存在する．XeのHS-I準安定結晶を得るのに用いられた方法を参考にするなら，対称性が似た準安定相の間でOstwaldの階段則に従って準安定相転移させ，狙った準安定相に至る反応経路を設計できるかもしれない．

炭素族クラスレートの場合，ゲスト分子がケージ構成元素の一部と置きかわる，いわゆるセミクラスレート化が頻繁におこる．また，クラスレートハイドレートの場合と違い，ケージを構成する元素を2種類以上に増やせるので，格子の歪みの大きい部分を緩和し， μ_c^0 を調節して，クラスレートハイドレートでは不安定なHS-I構造を安定化できるかもしれない．現在の理論の限界を越えた，新しい結晶構造が得られる可能性はある．炭素族クラスレートは物性材料としての応用範囲が広いので，準安定相を創製することによる利点はクラスレートハイドレートに比べても大きい．

11. 注釈

- ⁱ 構造 I, II, H と呼ばれることが多いが，本稿では Dyadin ら (1987) の構造分類に従う．C, H は cubic (立方晶) および hexagonal (六方晶) を意味する．
- ⁱⁱ T は tetragonal (正方晶) を意味する．
- ⁱⁱⁱ HS-III は四員環を含むので，Frank-Kasper 構造ではない．
- ^{iv} 最近，Dutour Sikirić et al. (2010) が Yarmolyuk らの経験則に従わない Frank-Kasper 構造を発見したが，実在の物質でそのような構造は見付かっている．
- ^v これらは Laves 相とも呼ばれる．
- ^{vi} ほかに，非 Frank-Kasper 型の結晶構造がいくつか見付かっている．
- ^{vii} 水に比べて，結合がはるかに強いので，常温付近では，振動の自由エネルギーの寄与は小さく，自由エネルギーはポテンシャルエネルギーで代替できる．

参考文献

- Adams, G., O'Keeffe, M., Demkov, A., Sankey, O., and Huang, Y.-M. (1994). Wide-band-gap Si in open fourfold-coordinated clathrate structures. *Phys. Rev. B* **49** (12), 8048-8053.
- Dutour Sikirić, M., Delgado-Friedrichs, O., and Deza, M. (2010) Space fullerenes: a computer search for new Frank-Kasper structures. *Acta Crystallogr. A* **66** (Pt 5), 602-615.
- Dyadin, Yu. A., and Udachin, K. A. (1987) Clathrate polyhydrates of peralkylonium salts and their analogs. *J. Struct. Chem.* **28** (3), 394-432.
- Frank, F. C., and Kasper, J. (1959) Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures. *Acta Crystallogr.* **12** (7), 483-499.
- Hellner, E., and Pearson, W. B. (1987) Coordination formulation of tetrahedrally close packed structures: An addendum to the observations of Yarmolyuk and Kripyakevich. *J. Solid State Chem.* **70**, 241-248.
- Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., and Bird, R. B. (1954) *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, USA.
- Koga, K., Tanaka, H., and Nakanishi, K. (1994) On the Stability of Clathrate Hydrates Encaging Polar Guest Molecules: Contrast in the Hydrogen Bonds of Methylamine and Methanol Hydrates. *Mol. Simul.* **12** (3-6), 241-252.
- Kosyakov, V., & Polyanskaya, T. M. (1999) Using structural data for estimating the stability of water networks in clathrate and semiclathrate hydrates. *J. Struct. Chem.* **40** (2), 239-245.
- Koyama, Y., Tanaka, H., and Koga, K. (2005) On the thermodynamic stability and structural transition of clathrate hydrates. *J. Chem. Phys.* **122**, 074503.
- Manakov, A. Yu., et al. (2004) Structural Investigations of argon hydrates at pressures up to 10 kbar. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **48**, 11-18.
- Matsumoto, M. (2010) Four-Body Cooperativity in Hydrophobic Association of Methane. *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (10), 1552-1556.
- Matsumoto, M., and Tanaka, H. (2011) On the Structure Selectivity of Clathrate Hydrates. *J. Phys. Chem. B* **115** (25), 8257-8265.
- Matsumoto, M. and Tanaka, H. (2012) Metastable polymorphs of clathrate hydrate. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81** Suppl. A, SA005.
- Sloan, E. D. and Koh, C. A. (2008) *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed., CRC Press, Boca Caton, FL, USA.
- Stillinger, F. H., and Weber, T. A. (1985) Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B* **31** (8), 5262.
- Tanaka, H., and Kiyohara, K. (1993) On the thermodynamic stability of clathrate hydrate. I. *J. Chem. Phys.* **98** (5), 4098-4109.
- Tanaka, H., and Kiyohara, K. (1993) The thermodynamic stability of clathrate hydrate. II. Simultaneous occupation of larger and smaller cages. *J. Chem. Phys.* **98** (10), 8110-8118.
- Tanaka, H. (1994) The thermodynamic stability of clathrate hydrate. Encaging non-spherical propane molecules. *Chem. Phys. Lett.* **220**, 371-376.
- Tanaka, H. (1994) The thermodynamic stability of clathrate hydrate. III. Accommodation of nonspherical propane and ethane molecules. *J. Chem. Phys.* **101** (12), 10833-10842.

- Tanaka, H., Nakatsuka, T., and Koga, K. (2004) On the thermodynamic stability of clathrate hydrates IV: Double occupancy of cages. *J. Chem. Phys.* **121**, 5488.
- van der Waals, J. H. and Platteeuw, J. C. (1959) *Adv. Chem. Phys.* **2**, 1.
- Yarmolyuk, Ya. P. and Kripyakevich, P. I. (1974) *Kristallografiya* **19**, 539.
- Yang, L., Tulk, C., Klug, D., et al. (2009). Synthesis and characterization of a new structure of gas hydrate, *PNAS* **106** (15), 6060-6064.
- 山中昭司 (2007) 化学 **62**, 66-67.