



Title	水分子の多面体クラスターの量子化学的手法による研究
Author(s)	堀, 彰; Hori, Akira
Description	1章 コンピュータシミュレーションが拓く水系物質研究のフロンティア
Citation	低温科学, 64, 41-45
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8312
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION041-45.pdf





水分子の多面体クラスターの量子化学的手法による研究

堀 彰 北海道大学低温科学研究所

水分子の多面体 (12, 14, 16 面体) クラスターは、クラスレート水和物の構成要素として近年クラスレート水和物への関心が高まるのと同じく研究が盛んになってきている。本稿では、最近約 10 年間のこの分野での研究を概観する。

1. はじめに

気相中の水分子のクラスターの生成に関しては、質量分析の結果、マジックナンバーを持つものが優先的に生成することが報告されており、特に、水分子 21 個からなるクラスターの生成に関しては、その構造モデルとして内部に水分子 1 個を含んだ 12 面体クラスターが提唱された^{1,2)}。これと類似の 12 面体クラスターが、後で述べるクラスレート水和物と呼ばれる物質にも存在し小ケージと呼ばれている。クラスレート水和物には、単位胞が 12 面体クラスターの小ケージ (5¹²) 2 個と 14 面体クラスターの中ケージ (5¹²6²) 6 個からなる I 型、12 面体クラスターの小ケージ (5¹²) 16 個と 16 面体クラスターの大ケージ (5¹²6⁴) 8 個からなる II 型、さらには 12 面体クラスターの小ケージ (5¹²) 3 個と 12 面体クラスターの中ケージ (4³5⁶6³) の 2 個、さらに 20 面体クラスターの大ケージ (5¹²6⁸) 1 個の 3 種類のケージからなる H 型が存在する。このようにクラスレート水和物は、水分子の多面体クラスターのケージとケージ内に含まれる気体からできる構造として、水分子の多面体の集合体 (ただし多面体同士は面を共有) と見なすことができる。これと同じ構造を持つシリコン・クラスレート化合物がケージの骨格はシリコン原子間の共有結合でできているのに対し、クラスレート水和物の場合は水分子間の水素結合からなり、同様にクラスターを構造の基本とするフラーレン化合物やホウ素の 20 面体クラスターで構成されるホウ素化合物との中間に位置する物質として、クラスターが構造および基本的な物性を支配していると考えられる。実際に、水溶液からの生成過程や様々な物性測定の実験結果にクラスター構造が反映されている。例えば、Bowron らは、クリプトンの水和構造を EXAFS 測定により調べ、クリプトン原子周りの酸素の動径分布関数をクリプトンハイドレート結晶と比較して、ハイドレートの生成の初期段階では、小ケージに相当するクラスターが生成することを明らかにした^{3,4)}。

本稿では、クラスレート水和物の構成要素として、種々の気体を内包する水分子の多面体クラスターに着目して、それらに関する分子軌道法や密度汎関数法の量子化学計算に基づく研究を紹介する。

2. 水分子の多面体クラスターの量子化学計算

2.1 多面体クラスターの構造の安定性

水分子の 12 面体クラスター (H₂O)₂₀ とその内部に H₃O⁺ イオンを含む (H₂O)₂₁H⁺ クラスターに対する計算が、Laasonen により密度汎関数法および経験的ポテンシャル (SPC) を用いて行われた⁵⁾。水分子の多面体クラスターについての安定性を量子化学計算に基づき系統的に調べた研究は、Khan によるもので半経験的分子軌道法の ZINDO⁶⁾ でパラメーターを調整して計算を行っている⁷⁻¹¹⁾。その後、気体分子を含む水分子の 20 面体クラスターに対する計算を、ガスハイドレートを想定した計算が同じく Khan により初めて行われた¹²⁾。非経験的分子軌道法のプログラムパッケージ Gaussian 94¹³⁾ を用いて、6-31 G* レベルの Hartree-Fock 法 (HF/6-31 G*) により最適化した構造に対して同じく 6-31 G* レベルの MP 2 法 (MP 2/6-31 G*) による計算で全エネルギーの計算を行い、1 分子当たり 12.2 kcal/mol の安定化することや、その一方でメタン分子を内包する効果は同じく 1 分子当たり 0.3 kcal/mol に過ぎないことを報告した。一方でさらに、I 型のメタンハイドレート結晶に見られる、12 面体と 12 面体、12 面体と 14 面体および 14 面体の両側に計 2 個の 12 面体が各々 5 員環を共有することにより融合してできた、(H₂O)₃₅、(H₂O)₃₉ および (H₂O)₅₄ という 3 種類のクラスターに対して、前述の半経験的方法の ZINDO でパラメーターを修正して計算し、5 員環 1 個あたりの融合による安定化エネルギーは約 20 kcal/mol であることを求めた。その後、H 型クラスレートの構造を構成する小ケージ (5¹²) および中ケージ (4³5⁶6³) の 2 種類の 20 面体クラスターと大ケージ

($5^{12}6^8$) の 20 面体クラスターに対しても Gaussian 98¹⁴⁾ を用いて同様の計算を行い、窒素分子やメタン分子を内包したクラスターでは、 $4^35^66^3$ の方が 5^{12} よりもはるかに安定になる一方で、これより大きな $5^{12}6^8$ に関しては、I 型および II 型の大ケージよりも不安定になると報告している¹⁵⁾。続いて II 型の大ケージに相当する 16 面体クラスター ($5^{12}6^4$) の (H_2O)₂₈ にゲストとして Ne , N_2 , (N_2)₂, CH_4 , (CH_4)₂ および C_2H_6 含む構造に対して、同じく HF/6-31 G* で構造最適化後 MP 2/6-31 G* で全エネルギーの計算を行った¹⁶⁾。内包する原子・分子が 1 個の場合には、 CH_4 (4.36 Å) が最も安定でついで N_2 が (4.10 Å) が約 1 kcal/mol 差で次に安定となり、小さな Ne (2.90 Å) や大きな C_2H_6 (5.50 Å) の場合はそれぞれ約 6 kcal/mol および約 9 kcal/mol のエネルギー差があり不安定であった。 $(\text{N}_2)_2$ および $(\text{CH}_4)_2$ の場合は、安定化エネルギーの値としては空の (H_2O)₂₈ クラスターと同程度であった。ここまでは、同じ種類の多面体クラスターが種々のゲストを内包した時のクラスターの安定性を議論してきたが、 CO_2 に関しては、その後、12 面体、14 面体および 16 面体ケージ内での安定性の計算が同様に行われた¹⁷⁾。この場合には計算は 6-31 G* レベルでの Hartree-Fock 法 (HF/6-31 G*) による構造最適化後、6-311++G** レベルで密度汎関数法 (B3LYP/6-311++G**) の MP 2 法 (MP 2/6-311++G**) で全エネルギーを計算している。3 種類のクラスターの中で、14 面体および 16 面体がそれぞれ 7.49 kcal/mol および 3.42 kcal/mol だけ空のケージと CO_2 の合計よりも全エネルギーが低く安定であるとしている。ただし、最適化された 14 面体クラスターでは、内包される CO_2 分子とケージの H_2O 分子との間で水素結合が形成されており、これがこの構造の安定性を増す要因となっていると考えられるが、このような構造は H_2O 分子間の水素結合の欠陥の導入につながるため、クラスター特有のものであり結晶中では存在しないと考えるのが自然である。

われわれは、ある気体分子が I 型と II 型のどちらを形成するかを、それらの構成要素の多面体クラスターの安定性の観点から考察することを目的として、以下のような分子軌道計算を行った¹⁸⁾。半経験的分子軌道法プログラム MOPAC¹⁹⁾ の PM 3 法²⁰⁾ により、I 型および II 型の構造を構成する 3 種類のクラスター、すなわち 12 面体クラスター (H_2O)₂₀, 14 面体クラスターの (H_2O)₂₄ および 16 面体クラスター (H_2O)₂₈ が種々の気体分子を内包した場合の全エネルギーを計算し、それらと個々の構成要素との差で定義される凝集エネルギーを求めて、それら

表 1 半経験的分子軌道法で計算した気体を内包する水分子の多面体 (12, 14, 16 面体) クラスターの凝集エネルギー (水分子 1 個あたりの) の比較¹⁸⁾。

molecules	molecular diameter (Å)	structure type	dissociation pressure at 273 K (10 ⁶ Pa)	12-hedron E _{coh} /20 (kJ/mol)	14-hedron E _{coh} /24 (kJ/mol)	16-hedron E _{coh} /28 (kJ/mol)
—				-22.649	-26.504	-25.675
N_2	4.10	II	141.00	-21.732	-26.165	-25.572
O_2	4.20	II	109.00	-22.437	-26.436	-25.648
CH_3F	4.30	I	2.12	-26.497	-27.308	-26.397
CH_4	4.36	I	26.26	-23.763	-27.107	-26.165
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	5.00	I	0.70	-24.561	-27.897	-26.564
CH_3Cl	5.06	I	0.41	-26.985	-27.234	-26.331
CO_2	5.12	I	12.48	-25.128	-26.313	-25.612
Cl_2	5.17	I	0.33	-22.802	-26.636	-25.785
CH_3Br	5.33	I	0.25	-27.078	-27.210	-26.366
C_2H_6	5.50	I	5.25	-26.534	-27.276	-26.182
C_2H_2	5.50	I	5.76	-26.698	-27.044	-26.057
Br_2	5.68	I	0.06	-24.262	-27.400	-25.522
C_3H_8	6.28	II	1.74	-21.334	-26.490	-26.769
CCl_4	6.68	II		-16.211	-24.881	-25.559
H_2S	4.58	I	0.97	-22.661	-25.849	-25.899
SO_2	5.00	I	0.39	-11.907	-21.057	-25.792
C_2H_4	5.60	I	5.55	-23.678	-22.778	-26.290
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	6.47	II		-23.025	-27.683	-26.596

の安定性を比較した。その結果、表 1 に示すように水分子 1 個あたりのクラスターの凝集エネルギーを比較すると、I 型を形成する多くの気体分子では、16 面体クラスターより 14 面体クラスターの方が約 0.3 kcal/mol 安定になり、I 型が安定に存在するという実験事実と符合した。一方、II 型を形成する気体分子のうち分子径の大きい C_3H_8 や CCl_4 では、16 面体クラスターの方が 14 面体クラスターの方が約 0.1 kcal/mol 安定になったが結晶が II 型の構造をとることと一致したが、分子径の小さい N_2 , O_2 等その他の分子に関しては一致しなかった。また、構造の安定性の指標である解離圧と計算で得られた 12 面体クラスターの凝集エネルギーとを比較すると、概ね両者の間には相関があるようである。特に解離圧の著しく高い N_2 や O_2 のエネルギー的安定性が他の気体の場合と比べて著しく低くなっている。

上で述べた筆者らの計算には、大きく 2 つの問題がある。1 つは、計算が半経験的分子軌道法によるものであり、前述の Khan が半経験的な方法で計算を行うためにパラメーターの再設定を行ったように、もともと MOPAC の PM 3 法で得られる結果が定量性には問題がある。もう 1 つは、これも Khan が非経験的計算の論文の中で指摘していることではあるが、構造最適化によって得られた構造が、最安定構造なのかそれとも局所的安定

表2 非経験的分子軌道法で計算した希ガス原子を内包する水分子の12面体クラスターの凝集エネルギーの比較²¹⁾ 構造最適化の計算はHartree-Fockレベルで行い、その構造に対してMP2レベルの計算を行った。

	3-21G(d,p)		6-31G(d,p)		6-311G(d,p)		cc-pVDZ	
	RHF	RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2	
He	0.400	0.003	0.011	0.002	0.012	0.004	0.011	
Ne	-0.524	-0.042	-0.103	-0.040	-0.083	-0.044	-0.084	
Ar	-0.054	-0.023	-0.100	-0.015	-0.101	-0.017	-0.091	
Kr	-0.149	-0.153	-0.359	-0.001	-0.156	-0.010	*	
Xe	0.607	-	-	-	-	-	-	

-実行不可, *未実行

構造なのかは必ずしも明らかではない。特に、より厳密性を求めて分子の配向を考慮していくつかの初期構造与えて最適化計算を行おうとすれば、1種類の分子の計算ですら多大な労力と計算時間を要することになる。そこで、われわれは、希ガス原子を含む12面体クラスターの安定性に関して、Gaussian 98を用いて非経験的分子軌道計算を行った²¹⁾。希ガス原子としては、He, Ne, Ar, Kr, Xeに対して計算を行ったが、Xeに関しては、利用できる基底関数が3-21G**までであったため計算の信頼性は低いと考えられるので、以下の議論からは除くことにする。

希ガス原子1個を内包する12面体クラスターの非経験的分子軌道法による計算は、HF/6-311G**で構造最適化を行い、続いてMP2/6-311G**で全エネルギーを求めた。結果を表2に示す。実際にクラスレート水和物を形成することが知られているArやKrでは凝集エネルギーがそれぞれ-0.101 eVおよび約-0.156 eVとなり安定であるが、Heでは-0.012となりArやKrに比べて安定性は低いと考えられる。一方、Neではクラスレート水和物ができないとされているが、凝集エネルギーは-0.083 eVでKrとHeの中間的な値であり、クラスレート構造を形成する可能性があると考えられる。因みに、構造最適化の結果得られたHF/6-311G**での全エネルギーでは、HeとKrの凝集エネルギーがほぼ同じ値を示しており、全エネルギーを求めるには電子相関を考慮した少なくともMP2レベルの計算が必要であることが示唆される。また、前述のMOPACによる計算の場合と同様に、先に述べたArとKrの凝集エネルギーの違いは解離圧(Ar:106気圧, Kr:15気圧, at 0°C)の違いと定性的に一致している。従って、クラスターに対する計算で得られた凝集エネルギーは構造の安定性の指標として用いることができると考えられる。

以上述べた内容で、多面体クラスターを構成する水分

子の配向については特に議論をしなかったが、水分子の配向によりクラスターの安定性が異なるという結果が得られている²²⁾。クラスター内の水分子の配向も考慮した非経験的分子軌道計算の結果がChiharaらにより報告されている。ここでは詳細は述べないが、彼らの計算結果はクラスレートの生成過程(特に核生成過程)での“labile cluster” hypothesisやfused modelを支持せず、“local structuring” hypothesisを支持している²³⁾。

2.2 多面体クラスター内の原子・分子の物性

クラスレート水和物の結晶の物性に関しては、例えばラマン散乱測定によるケージ内の分子の振動状態のケージの種類による違い等が多くの物質について報告されており、それに関連した古典的分子動力学シミュレーションも行われている。分子軌道法による計算も行われている。われわれはN₂, O₂, CH₄, CO₂の各ゲスト分子に対して半経験的分子軌道法による振動計算を行った¹⁸⁾。しかしながら、例えばCH₄分子のC-H対称伸縮振動の振動数を実験結果と比較すると、大ケージと小ケージで逆転する等、実験結果との対応が良くない。Idaらは密度汎関数法(B3LYP/6-31G**)によりケージ内のCH₄分子の振動計算を行い、補正係数を掛けると実験結果とよく一致している²⁴⁾。従って、われわれの計算結果と実験結果の不一致は、半経験的な計算を行った為であると考えられる。クラスレート水和物のケージ内のゲストの状態を知る有力な手段として核磁気共鳴(NMR)の測定が行われている。NMRの遮蔽定数は、分子軌道法による電子状態計算を基に局在基底を用いるGIAO法により理論的に求めることができる。Idaらはメタンハイドレート想定して、CH₄分子を含む12面体および14面体の2種類のクラスターでCの遮蔽定数の計算を行い、実験結果と良い一致を示している²⁴⁾。

2.3 結晶に対する分子軌道計算

水分子の多面体クラスターはクラスレート水和物の基本的な構成要素ではあるが、クラスレート水和物自体は固体であるので、その物性を理解するためには周期的な境界条件を課した固体に対する計算を行わなければならない。そのような研究として分子動力学法による研究は数多く行われているが、電子状態を扱った計算はあまり行われていない。正確な電子状態は、第一原理計算を行う必要があるが、計算コストを考えてとりあえず半経験的分子軌道法のプログラムMOPAC 2002²⁵⁾を利用して行った。周期的境界条件下で計算を行い、凝集エネルギーを計算して構造の安定性を比較した^{26,27)}。例えば、表3および4に示すようにメタンハイドレートのメタン分子の水素をフッ素で置換すると、凝集エネルギーが低下し構

表3 メタンハイドレートのメタン分子の水素原子をフッ素原子置換した場合の周期的境界条下で半経験的分子軌道法により計算した凝集エネルギー（水分子1個あたり）の比較²⁶⁾

Guest molecule	E _{coh} per H ₂ O (kJ/mol)	Lattice constant a (Å)
CH ₄	-40.9151	11.7492
CH ₃ F	-41.8867	11.7445
CH ₂ F ₂	-42.7758	11.7326
CHF ₃	-43.3760	11.7242
—	-37.8052	11.7682

表4 H型ハイドレートの大ゲスト分子を変化させた構造に対する周期的境界条下で半経験的分子軌道法により計算した凝集エネルギー（水分子1個あたり）の比較²⁶⁾

Large guest molecule	E _{coh} per H ₂ O (kJ/mol)	Lattice constant	
		a (Å)	c (Å)
iso-C ₅ H ₁₂	-41.6691	11.9386	9.8607
neo-C ₆ H ₁₄	-41.8667	11.9639	9.8764
C ₈ H ₁₈	-42.1523	11.9923	9.7163
C ₂ Cl ₆	-42.2152	11.9969	9.8129

造が安定になることや、H型の構造がI型の構造よりエネルギー的に安定であることが確認された。

3. おわりに

本稿では、クラスレート水和物を構成する水分子の多面体クラスターの量子化学計算の研究についてその経緯を、われわれの研究も含めて紹介した。筆者がクラスレート水和物を知り関心を持ったのは今から約10年前で、その当時のPCは3世代前のCPUを使用しており、メモリーの搭載量の問題もあって、非経験的な分子軌道計算を20面体クラスターに対してPCで行うのは困難であった。Khanの論文¹²⁾以降、多くの非経験的分子軌道法や密度汎関数法による計算の結果が報告されており、現在では、上記の20面体クラスター程度なら1台のPCでも十分計算できる程にまで、計算機(PC)は目覚ましい進歩を遂げている。また、最近では非経験的分子軌道法パッケージのGaussian 03²⁸⁾では、局在基底ではあるが結晶を対象とした周期的境界条件下での計算ができるようになっており、今後はクラスターと固体の両面から計算を行なうことにより、クラスターに基づいた固体の性質の理解を深められると考えられる。

4. 参考文献

- 1) P. M. Holland and A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **72**, (1980) p.5984.
- 2) U. Nagashima, H. Shinohara, N. Nishi, and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) p.209.
- 3) A. Filipponi, D. T. Bowron, C. Lobban, and J. L. Finney, *Phys. Rev. Lett.* **79**, (1997) p.2193.
- 4) D. T. Bowron, A. Filipponi, M. A. Roberts, and J. L. Finney, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) p.4164.
- 5) K. Laasonne and M. L. Klein, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) p.10079.
- 6) M. C. Zerner, Zindo, Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, Florida 32611.
- 7) A. Khan, *Chem. Phys. Lett.* **217** (1994) p.443.
- 8) A. Khan, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) p.12450.
- 9) A. Khan, *Chem. Phys. Lett.* **253** (1996) p.299.
- 10) A. Khan, *Chem. Phys. Lett.* **258** (1996) p.574.
- 11) A. Khan, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) p.5537.
- 12) A. Khan, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) p.11884.
- 13) Gaussian 94, M. J. Frisch *et al.*, Gaussian Inc., Pittsburgh.
- 14) Gaussian 98 (Revision A. 10), M. J. Frisch *et al.*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- 15) A. Khan, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) p.7429.
- 16) A. Khan, *J. Chem. Phys.* **116**, (2002) p.6628.
- 17) A. Khan, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **664-665** (2003) p.237.
- 18) A. Hori and T. Hondoh, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **912**, 685 (2000).
- 19) MOPAC97. 1997. J. J. P. Stewart & Fujitsu Limited, Tokyo.
- 20) J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10** (1989) p.209.
- 21) A. Hori and T. Hondoh, *Can. J. Phys.* **81** (2003) p.33.
- 22) R. Ludwig and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) p.508.
- 23) V. Chihaiia, S. Adams, and W. F. Kuhs, *Chemical Physics*, **297** (2004) p.271.
- 24) T. Ida, M. Mizuno and K. Endo, *Journal of Computational Chemistry* **23** (2002) p.1071.
- 25) J. J. P. Stewart, *Int. J. Quant. Chem.* **58** (1996) p.133.
- 26) A. Hori, R. Ohmura, S. Takeya, and T. Uchida, *5th Int. Conf. Gas Hydrates, Norway*, **2**, 2005, p.664.

- 27) A. Hori, S. Horikawa, and T. Hondoh, *5th Int. Conf. Gas Hydrates, Norway*, **5**, 2005, p.1710.
28) Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch et al.,

Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

(2006年2月10日 改訂受付)

Quantum chemical calculations for polyhedral (12-, 14-, and 16-hedra) water clusters including gases

Akira Hori
Hokkaido University

abstract:

Clathrate hydrates are composed of polyhedral water clusters including gas atoms or molecules. Polyhedral water clusters including gases are considered to play an important role for understanding the properties of clathrate hydrates. In this article, I briefly review quantum chemical studies on gas-including polyhedral water clusters.

堀 彰

〒060-0819 札幌市北区北19条西8丁目
北海道大学 低温科学研究所

e-mail: hori@lowtem.hokudai.ac.jp

URL: <http://www.ice.lowtem.hokudai.ac.jp/>