

非経験的分子軌道法による気体を内包する水分子の 多面体クラスターの磁気的および光学的性質の研究

○堀 彰, 本堂武夫

北海道大学低温科学研究所 (〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目)

【緒言】

ガスハイドレートは、ゲストと呼ばれる気体が水分子の籠状構造(ケージ)に取り囲まれた構造をしている。このケージ内の気体に関してはラマン散乱や NMR の測定により実験的に調べられている。最近、高圧下でのメタンハイドレートの構造および物性の研究結果が報告されているが[1], NMR の測定に関する報告はない。また、NMR に関する理論的な研究もあまり行われていない。そこで、本研究では、分子軌道法を用いて、ケージに対応するクラスター構造に対してゲストの NMR の遮蔽定数を計算した。

【方法】

メタン分子をゲストとするメタンハイドレートの、I 型の小ケージおよび大ケージに相当する $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ および $\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{24}$ の構造を、構造解析のデータ[2]をもとに作成した。遮蔽定数の計算は、非経験的分子軌道法プログラム Gaussian98 の Gauge Invariant Atomic Orbital(GIAO)法により、密度汎関数法(B3LYP/6-311+G(2d,p))で行った[3]。特に、格子定数を変化させて作成した高圧下の構造に対応する構造に対して計算を行い、メタン分子の炭素の化学シフトの変化を調べた。

【結果】

$\text{CH}_4@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ のメタン分子の炭素の遮蔽定数の値は、図 1 に示されるように、クラスターの大きさ(半径)の減少(圧縮)とともに減少するが、3.67 Å より小さくなると急激に増大した。ただし、これに相当する圧力領域では、実際には構造の異なる MH-III 相が存在する。遮蔽定数の反磁性成分(σ_{dia})と常磁性成分(σ_{para})を図2に示す。遮蔽定数の減少は反磁性成分の減少に起因することがわかる。詳細は MH-III 相の結果とともに当日報告する。

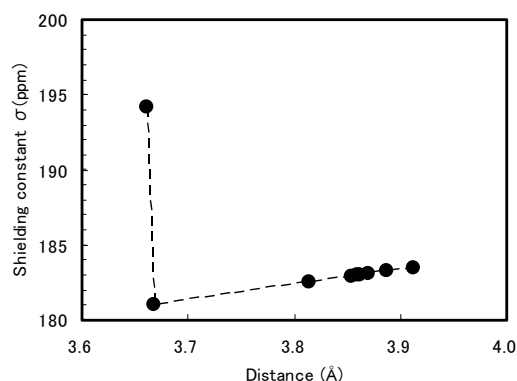


Fig. 1 $(\text{CH}_4)@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ クラスター中のメタン分子の炭素の遮蔽定数のクラスターサイズ依存性。

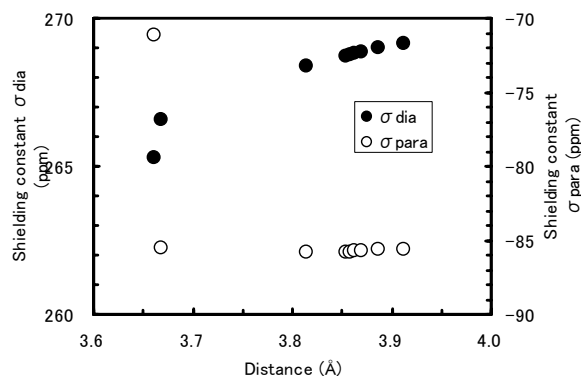


Fig. 2 $(\text{CH}_4)@(\text{H}_2\text{O})_{20}$ クラスター中のメタン分子の炭素の遮蔽定数の反磁性成分(σ_{dia})と常磁性成分(σ_{para})のクラスターサイズ依存性。

参考文献

- [1] J. S. Loveday et al., Phys. Rev. Lett. 87, 215501 (2001). H. Hirai et al., J. Chem. Phys. 115, 7066 (2001). H. Shimizu et al. J. Phys. Chem. B 106, 30 (2002).
- [2] C. Gutt et al., J. Chem. Phys. 113, 4713 (2000). [3] Gaussian 98 (Revision A.10), M. J. Frisch et al., Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.