

1P050

## 和周波発生分光によるTHFおよびアセトン包接氷表面の分子構造

埼玉大院理工

○山本康太, 野嶋優妃, 山口祥一

## SFG Spectroscopic Study of THF and Acetone Clathrate Hydrate Surfaces

○Kouta Yamamoto, Yuki Nojima, Shoichi Yamaguchi

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,  
Saitama University, Japan*

### 【Abstract】

Clathrate hydrates are crystalline solids consisting of organic or gas molecules trapped inside "cages" of hydrogen-bonded water molecules, for which the most well-known example is methane clathrate. The bulk structures of various clathrate hydrates have been elucidated by a number of experiments. It is known that clathrate hydrates form by combining several kinds of polyhedral-cage structure [1]. Dielectric constants and heat capacities [2], adhesion force between hydrate particles [3], and mechanisms of crystal growth by a theoretical calculation [4] have also been reported, but still little is known about their surface structures. In the present study, we prepared a clathrate hydrate consisting of tetrahydrofuran (THF) or acetone and H<sub>2</sub>O by freezing an aqueous THF or acetone solution under ambient pressure, and carried out surface-selective vibrational sum frequency generation spectroscopy of the THF or acetone clathrate hydrate in the CH and OH stretch regions.

### 【序】

包接氷とは、水分子が水素結合することによって形成されたかご状構造の内部に、ゲスト分子と呼ばれる有機分子やガス分子などが取り込まれてできる結晶であり、その最もよく知られている例はメタンハイドレートである。これまでに様々な実験によって種々のゲスト分子を取り込んだ包接氷のバルクの結晶構造が解明されており、数種類の多面体のかご状構造を組み合わせることで包接氷が形成されることがわかっている [1]。誘電率や熱容量 [2]、包接氷粒子間の付着強度 [3] などの物性、理論計算による結晶の成長メカニズム [4] など多くの研究がなされてきたが、表面の構造は未だに明らかにされていない。今回我々は、THF やアセトン水溶液を大気圧下で凍らせることで THF およびアセトン包接氷を作製し、その表面の CH と OH 伸縮振動のスペクトルを和周波発生分光法によって測定した。

### 【実験方法】

まず、THF もしくはアセトンと超純水を混合し、THF (もしくはアセトン) : H<sub>2</sub>O がモル比で 1 : 16 の水溶液を調製した。これらの水溶液に Griggs-Coles 法 [5] を適用して包接氷を作製した。得られた包接氷を適当な大きさに切り出し、入射光を反射させる面をマイクロトームで研磨した。デュワー瓶中に置いたサンプルホルダーに研磨した包接氷を置き、液体窒素によって冷却した。

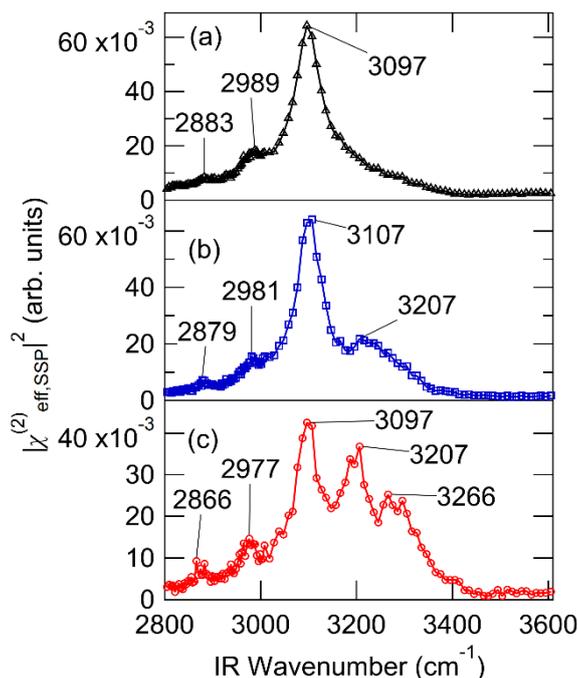
冷却したデュワー瓶に、中心に穴の開いたプラスチック製の蓋を被せることで、液体窒素の蒸発を抑制しつつ、中心の穴から可視光パルス (波長 532 nm, バンド幅 3 cm<sup>-1</sup>) と波数可変な赤外光パルス (波数 2800 ~ 3800 cm<sup>-1</sup>, バンド幅 6 cm<sup>-1</sup>) を包接氷表面に集光して和周波光を発生させた。測定中のサンプルホルダー温度は約 -190 °C ~ -160 °C であった。偏光配置は和周波光, 可視光, 赤外光をそれぞれ S, S, P 偏光と

した. 空気中の水蒸気の赤外吸収を抑制するために実験系を窒素パーージしながら測定を行った. レファレンスは包接氷表面の測定と同様にして z-cut 水晶を常温で測定し, そのスペクトルでサンプルのスペクトルを規格化することで包接氷表面の  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルを得た.

### 【結果・考察】

CH 伸縮振動の領域 ( $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) と, 水素結合した OH 伸縮振動の領域 ( $3000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) で測定した THF 包接氷表面の  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトルを Fig. 1 に示す. 今回はサンプルの測定箇所によって 3 通りの異なるスペクトル (a), (b), (c) が得られた. CH 伸縮振動の領域においては, (a), (b), (c) の全てで近い波数の 2 つの弱いバンドがみられた. 水素結合した OH 伸縮振動の領域においては, (a) では  $3097 \text{ cm}^{-1}$  に, (b) では  $3107 \text{ cm}^{-1}$  と  $3207 \text{ cm}^{-1}$  に, (c) では  $3097 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3207 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3266 \text{ cm}^{-1}$  に強いバンドがみられた.  $3100 \text{ cm}^{-1}$  付近のバンドは, Shultz らが報告した単結晶氷  $I_h$  表面の  $|\chi^{(2)}|^2$  スペクトル [6] の強いピークに対応していると思われる, 実際に (a) のスペクトルは単結晶氷  $I_h$  のそれにかかなり近い. 単結晶氷  $I_h$  の  $3200 \text{ cm}^{-1}$  付近の肩のバンドは, THF 包接氷の (b) ではよりはっきりと現れ, (c) では明瞭なピークとなっているとみなすことができる. さらに (c) で  $3266 \text{ cm}^{-1}$  に観測されたピークは, 単結晶氷  $I_h$  にはみられない, 包接氷表面に特有のバンドだと思われる.

アセトン包接氷については現在測定を行っているところである. 発表では, ゲスト分子の違いによる, スペクトルの変化についても議論する予定である.



**Fig. 1.**  $|\chi^{(2)}|^2$  spectra of THF clathrate surfaces. Three different spectra (a), (b), (c) were obtained at different focusing points on the sample surfaces. Solid lines just connect each data points represented by open legends.

### 【参考文献】

- [1] 菅原武, 大垣一成, 化学と教育 **60** (2012) 8.
- [2] O. Yamamuro, *Netsu Sokutei* **16** (1989) 19.
- [3] S. Yang, D. M. Kleehammer, Z. Huo, E. D. Sloan Jr., and K. T. Miller, *J. Colloid Interf. Sci.* **277** (2004) 335.
- [4] T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 3305.
- [5] D. T. Griggs and N. E. Coles, *SIPRE Report* **11** (1954) 1.
- [6] P. J. Bisson and M. J. Shultz, *J. Phys. Chem. A* **117** (2013) 6116.