## 2D02 THF クラスレートハイドレートの低振動数ラマン散乱

(広島大QuLiS<sup>1</sup>・青学大理工<sup>2</sup>・広島大院理<sup>3</sup>) ○高須雄一<sup>1</sup>, 西尾 泉<sup>2</sup>, 吉田 弘<sup>1,3</sup>

【序】 クラスレートハイドレート(包接水和物)は、メタンハイドレートに代表されるような未来の新たな エネルギー源としての観点からのみならず,液体状態における水分子の形成するネットワーク構造と の関連からも多くの関心が持たれている。クラスレートハイドレートは、包含するゲスト分子の大きさに よって1型および11型を形成することが知られている。1型のクラスレートハイドレートの結晶型は cubic (bcc)で、ユニットセルは 46 水分子からなる 2 個の 5<sup>12</sup>および 6 個の 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>で構成され、II 型のクラス レートハイドレートの結晶型は cubic (ダイヤモンド)で, ユニットセルは 136 水分子からなる 16 個の 5<sup>12</sup> および8個の51264で構成されることが分かっている。本研究では、II型の代表的なゲスト分子である tetrahydrofuran (THF), acetone, 1,3-dioxalane, propylene oxide, および I 型のゲスト分子である trimethylene oxideを用いて、これらのクラスレートハイドレートの低振動数ラマン散乱実験を行った<sup>1)</sup>。 この中で特に代表的な THF 分子を用いて詳しい測定を行った。THF/水系はいくつかの相をもつ。 最も重要な相境界は THF・17H2O の組成における境界である。過剰なゲスト分子あるいは水を含ま ない純粋なクラスレートハードレートの組成は、ゲスト分子が包含されるカゴの種類に依存しており、 THF/水系の場合は THF が 16 面体にのみ包含されるため THF・17H<sub>2</sub>O の組成は stoichiometric な 組成である。大気圧下ではこの濃度においてクラスレートハイドレート形成温度が最も高く 4.4℃とな る<sup>2-6)</sup>。この組成以下の濃度ではクラスレートハイドレートと THF 水溶液の共存相が存在する。またク ラスレートハイドレートの構成要素である水分子が形成する多面体(12面体,14面体,16面体)につ いて、密度汎関数法(DFT)による基準振動計算を行い、ラマンスペクトルに見出されたクラスレート ハイドレートに特徴的なプロファイルの起源を明らかにする。

【方法】 ゲスト分子は購入したものを、それ以上の精製を行わずに使用した。水は蒸留水を 0.22 μ mの Millipore フィルターを通したものを使用した。それぞれを必要な組成で混合して得られたサンプルを内径 1.7mm のマイクロピペットに封入し、温度コントロールされたプレートに設置して顕微鏡下で測定を行った。温度コントロールは、過冷却を避けるために測定温度以下にした後、昇温によって設定した。光源は波長 488.0nm のアルゴンイオンレーザー (NEC GLG3480)を出力 300mW で使用し、分光器は Ramanor U-1000 (Jobin-Yvon)を用いて測定した。計算は、Gaussian03を用いて12面体、14 面体、16 面体について DFT によって構造最適化および基準振動計算を行った。

【結果と考察】図1に、THF, acetone, 1,3-dioxalane, propylene oxide および trimethylene oxide の 0.1 モル分率水溶液のクラスレートハイドレート状態の低振動数ラマンスペクトルを示す。最も重要な 結果は 60cm<sup>-1</sup>付近に鋭いピークが観測されたことである。溶媒を H<sub>2</sub>O から D<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O に変えて同 位体水置換効果を観測したところ, このピークは水分子起源の振動であることが分かった。さらに, Gaussian03を用いて, クラスレートハイドレートを構成する 12 面体, 14 面体および 16 面体の DFT に よる振動計算を行ったところ, 図1に示した通り 50cm<sup>-1</sup>付近に鋭いピークが存在することが分かった。 以上の結果から, ラマンスペクトルで観測された 60cm<sup>-1</sup> のピークはクラスレートハイドレートを構成す る水分子の形成するカゴ状構造に起因すると結論付けた。

クラスレートハイドレートと氷 Ihの共存相におけるラマンスペクトルは,純粋なクラスレートハイドレートのスペクトルと氷 Ihのスペクトルの線形結合でうまく再現できる。ところが,液体状態におけるラマン

スペクトルは水とTHF 原液との線形結合では再現されない。これは水分子とTHF 分子との間に相互 作用が存在するためであると考えられる。この相互作用を考慮して、二成分のラマンスペクトルに振 動関数(ローレンツ関数)を加えた線形結合解析を行った結果、過剰振動モードの固有振動数は約 60~70cm<sup>-1</sup>となった。これはクラスレートハイドレートのラマンスペクトルに特徴的なピークの振動数に 非常に近い。氷から水への転移に伴う低振動数スペクトルの変化とのアナロジーから、液体状態のス ペクトルに見出された過剰振動モードは、クラスレートハイドレートのカゴ状構造の前駆体であると結 論付けた。

さらに、クラスレートハイドレート、純水、0.1 モル分率 THF 水溶液、氷 I<sub>h</sub>のラマンスペクトルを用い て線形結合解析を行うと、共存相の状態を量的に見積もることができる。その結果、図2に示した通り、 唯一つの濃度における温度依存性のラマン測定を行うだけで相境界を求めることができた。



図 1. II 型および I 型の低振動数ラマンスペ クトル。(f)は氷 I<sub>h</sub> のスペクトル。(g)は振 動計算から求めた 16 面体のスペクトル。

図 2. 線形結合解析から得られた相境界(黒丸)。相図は Ref.6 から引用した。

## 【文献】

- Y. Takasu, K. Iwai and I. Nishio, J. Phys. Soc. Jpn 72, 1287 (2003); Y. Takasu and I. Nishio, J. Phys. Soc. Jpn 72, 2106 (2003).
- 2) B. Cadioli, E. Gallinella, C. Coulombeau, H. Jobic and G. Berthier, *J. Phys. Chem.* **97**, 7844 (1993).
- 3) G. P. Johari and H. A. M. Chew, Philos. Mag. B 49, 281 (1984).
- 4) C. A. Tulk, Y. Ba, D. D. Klug, G. McLaurin and J. A. Ripmeester, J. Chem. Phys. 110, 6475 (1999).
- 5) O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga. W. I. F. David, R. M. Ibberson and A. J. Leadbetter, *Physica B* **213&214**, 405 (1995).
- 6) K. Otake et al., Fluid Phase Equilibrium 171, 175 (2000).