

## 2C1a 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・青学大理工・広島大院理 )

高須雄一・西尾泉・吉田弘

**【序】** 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 I 型および II 型を形成することが知られている。I 型のクラスレートハイドレートの結晶型は cubic (fcc) で、ユニットセルは 46 水分子からなる 2 個の  $5^{12}$  および 6 個の  $5^{12}6^2$  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  $5^{12}$  および 8 個の  $5^{12}6^4$  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 THF 分子を用いて詳しい測定を行った。また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】** サンプルは内径 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た。測定は顕微鏡下で行った。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】** 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において最も重要な結果は  $60\text{cm}^{-1}$  付近に鋭いピークが観測されたことである。溶媒を  $\text{H}_2\text{O}$  から  $\text{D}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2^{18}\text{O}$  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 を用いた振動計算を行ったところ、 $50\text{cm}^{-1}$  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  $60\text{cm}^{-1}$  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  $I_h$  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  $I_h$  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  $60 \sim 70\text{cm}^{-1}$  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類似性から、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  $I_h$  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、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。

**【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).