ラマン分光法と密度汎関数法を用いた THF-CH の ゲスト-ホスト相互作用の研究

A study of guest-host interactions of the THF clathrate hydrate using Raman spectroscopy and density functional calculation

°加藤 雅洋、高嶋 明人、西尾 泉（青学大理工）

°Masahiro Kato, Akito Takashima, and Izumi Nishio (Aoyama Gakuin Univ.)

E-mail: kato.m14@nishio-lab.net

クラスレートハイドレート（CH）は水分子による包接化合物の一種で、水分子の水素結合ネットワークによって形成される多面体籠構造中に気体分子等をゲスト分子として包接する氷状の結晶である。最も有名な CH はメタン（CH_4）を包接するメタンハイドレートだが、フラン（C_4H_4O）のような環状分子をゲスト分子とするクラスレートハイドレートも存在し、低温域における新たな蓄冷材料 [1] や水素などのガス貯蔵媒体 [2,3] としての応用が期待されている。

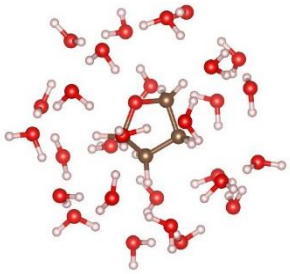

図: 水分子が形成する II 型の CH の 16 面体に THF 分子が内包された計算モデル

CH は一般的に深海や永久凍土内などの低温高圧条件下でのみ生成されるが、テトラヒドロフラン（C_4H_8O）をゲスト分子とする CH（以下 THF-CH）は生成条件が飛躍的に緩和され大気圧 4℃で生成されることが知られている。しかしながら、なぜ THF-CH がこのような温和な条件で形成されるのかは未だ明らかになっていない。この形成メカニズムを解明することができれば、CH の安定性やガス包蔵性の向上への応用が可能となる。そのためにはまず、ゲスト-ホスト間の相互作用のさらなる理解が必要である。

我々は、THF-CH と氷 Ih における水分子の OH 対称伸縮振動領域のラマンスペクトルから、エネルギーの散逸を示す無次元量 Q 値を算出した。その結果、THF-CH と氷 Ih では低温で異なる振舞いをすることが明らかとなった。また、THF-CH と THF の固体における、THF 分子の CH_2 振動の温度変化にも着目したところ、固体の THF では温度低下とともにピークが高端数側へシフトするが、THF-CH では逆に低波数側へシフトすることがわかった。このような THF-CH における特異な振舞いを説明するため、本研究では、密度汎関数法を用いて THF-CH における分子軌道の可視化を試みた。THF 分子が、水分子による 16 面体に包摂されたクラスターモデルを構築し、構造最適化の後にその分子軌道を可視化したところ、籠構造を形成する水分子と THF 分子との間の電子的な相互作用を示唆する結果を得た。発表では、このような電子的な相互作用がラマンスペクトルの振舞いにどのような影響を与えているのかについて議論する。

[1] I. Chatti, et al., *Energy Conversion and Management* **46**, 1333–1343 (2005)

[2] E. D. Sloan, *Nature* **426**, 353-363 (2003)

[3] T. A. Strobel, et al., *J. Phys. Chem. B* **110(34)**, 17121-17125 (2006)

© 2016年 応用物理学会