



AichiSR

## 高圧力下における水素結合性結晶の構造変化 —氷 VII 相とガスハイドレートその 2

佐々木重雄<sup>1</sup>, 坂田雅文<sup>1</sup>, 木村友亮<sup>1</sup>, 浅野雅人<sup>1</sup>, 角谷一樹<sup>1</sup>, 永江峰幸<sup>2</sup>, 丹羽健<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 岐阜大学工学部, <sup>2</sup> 名古屋大学シンクロトロン光研究センター, <sup>3</sup> 名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：メタンハイドレート, 高圧力, 粉末 X 線構造解析, 構造変化

### 1. 背景と研究目的

氷の高圧相である氷-VII 相の約 15 GPa における構造, 電気伝導率の変化[1-3], ガスハイドレートの構造変化のメカニズム[4]は明らかになっているとは未だに言い難い. そこで, あいちシンクロトロンの BL2S1: 単結晶 X 線回折装置を利用して, 静水圧力下にある氷-VII 相およびガスハイドレートの単結晶および粉末試料の詳細な構造解析を試みることにした. 昨年度の氷 VII 相の実験では, 粉末試料の作製法の工夫およびグリセロールを圧力媒体として用いることによって, 15 GPa まで高い静水圧性を維持したまま X 線回折測定を行うことに成功した. 今年度は, 氷 VII 相に関してはさらに高い圧力域まで静水圧性を維持したまま測定を行うこと, ガスハイドレートについては粉末および単結晶 X 線回折測定より, 高圧相の詳細構造解析を行うことを目的とした.

### 2. 実験内容

今回はメタンハイドレート sH 相の粉末 X 線回折スペクトル測定を行った. Be 合金台座を用いた高圧ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) にメタンハイドレート試料を封入し, sH 相の測定を行った. 試料の準備は岐阜大学で, X 線回折測定は, あいちシンクロトロン光センター; BL2S1 で行った.

### 3. 結果および考察

メタンハイドレート sH 相 (六方晶系) の粉末 X 線回折測定を行い, Fig.1 の格子定数の圧力依存性を得た. 我々の高圧ラマン散乱測定の結果[4]は, メタンハイドレート sH 相の結晶構造を変えないまま 1.3 GPa でメタン分子の占有数が増加することを示している. 近年, ラマン散乱[5], 赤外吸収測定より我々の結果を追認する研究が発表されており, 1.3 GPa の占有数変化はほぼ間違いないと考えてよい. 一方, 今回の sH 相の粉末 X 線回折測定の結果では, 1.4 GPa 付近で若干の格子定数 (体積) の膨張がみられるが, 現時点では有意な変化と見なすことは困難である. メタン分子の占有数の変化 (増加) は水分子の作る籠状構造の脆弱さを補うために生ずると考えられる. したがって, 占有数の変化は籠状構造を維持するためだけに働き, 格子定数には大きな変化を与えていない可能性が高い.

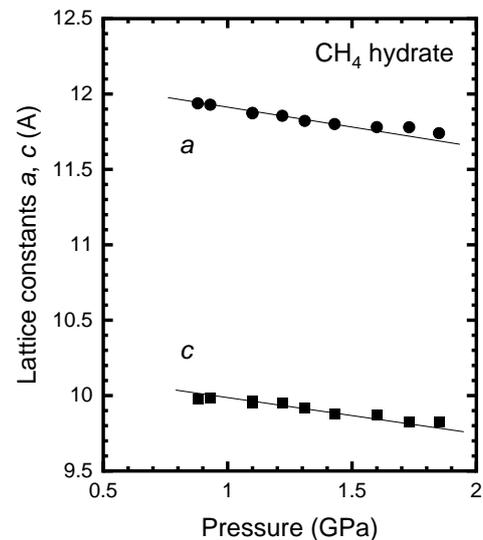


Fig.1 Pressure dependence of lattice constants in methane hydrate sH phase.

### 4. 参考文献

1. T. Okada *et al.*: *Sci. Rep.*, **4**, 5778 (2014).
2. M. Somayazulu *et al.*: *J. Chem. Phys.*, **128**, 064510 (2008); **128**, 149903 (2008).
3. M. Guthrie *et al.*: *PNAS*, **110**, 10552 (2013).
4. 佐々木重雄, 清水宏晏: *低温科学*, **64**, 199 (2006).
5. Beam *et al.*: *J. Chem. Phys.*, **144**, 154501 (2016).