



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 3

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

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

キーワード：硫化水素ハイドレート, 高圧力, 粉末 X 線回折実験, 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詳細な構造解析を試みることにした. 今回は, 硫化水素ハイドレートの粉末 X 線回折実験を行い, 格子定数の圧力依存性を得ること, およびメタンハイドレート sH 相との比較を行うことを目的とした.

2. 実験内容

Be 合金台座を用いた高圧ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) に硫化水素ハイドレートの粉末試料を封入し, X 線回折測定を行った. 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

得られた粉末 X 線回折スペクトルから, 硫化水素ハイドレートは初期構造である sI 相から 0.85 GPa で高圧相へ相変化し, 約 1.5 GPa で分解すること, 高圧相はガスハイドレートの sH 相であることが確認できた. Fig.1 に粉末 X 線回折測定より決定した硫化水素ハイドレート sI 相および sH 相の格子定数の圧力依存性を示す. メタンハイドレート sH 相で確認できていたケージ占有性の変化による格子定数の若干の上昇 (1.4 GPa 付近) は, 得られた測定点が少なかったため硫化水素ハイドレート sH 相では確認できなかった. sH 相における格子定数の値をメタンハイドレートと比較すると, *a* 軸はほぼ同じ値の格子定数を示しているのに対し, *c* 軸は明らかにメタンハイドレートよりも大きな値を示している. 硫化水素自体はプラスチック相を形成することから, 水素結合性の分子でありながら明確な水素結合を形成しにくい分子である. しかし, 硫化水素分子が水分子の水素結合に影響を与え, 格子定数に影響を及ぼしている可能性は否めない. また, 硫化水素分子はメタン分子よりも若干大きいことも原因の一つと考えられる. より詳細なガスハイドレートの構造および構造変化の解明は, 次年度行う予定である単結晶 X 線構造解析によって行っていきたい.

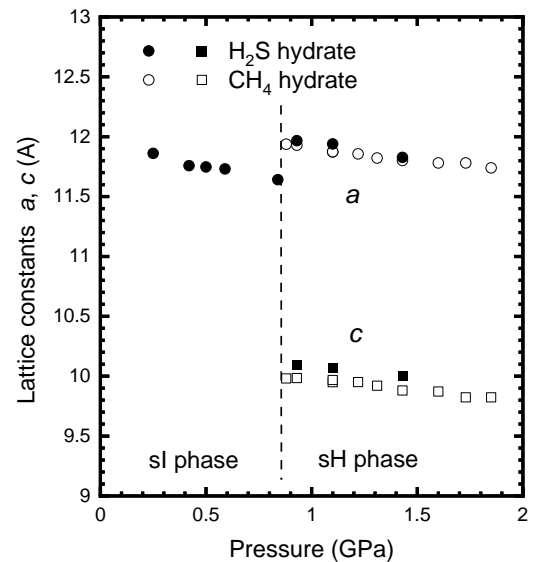


Fig.1 Pressure dependence of lattice constants for hydrogen sulfide (H₂S) and methane (CH₄) hydrates.

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).