



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 4

佐々木重雄¹，角谷一樹¹，久保田雅人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：メタンハイドレート，硫化水素ハイドレート，高圧力，構造変化

1. 背景と研究目的

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圧力誘起構造変化のメカニズムは未だに明らかになっていない。そこで，あいちシンクロトロン単結晶 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。昨年度はグリセロールを圧力媒体とした 15 GPa までの氷 VII 相の X 線回折測定，およびメタンハイドレート (MH)，硫化水素ハイドレート (HSH) の粉末 X 線回折測定の一部を行った。今回は，弾性的性質の詳細解析および構造変化の解明に必要な残りの MH，HSH の粉末 X 線回折測定を行うことを目的とした。なお，新規圧力媒体を用いた氷 VII 相とガスハイドレートの単結晶試料の測定は次回以降に行うこととした。

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 MH，HSH の粉末試料を封入し，それぞれ 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

MH および HSH の粉末 X 線回折測定でこれまでに得られた格子定数の測定結果を全て Fig.1 に示した。縦の破線は sI 相（立方晶系）から sH 相（六方晶系）への相変化圧力を示し，MH，HSH 共にほとんど同じ 0.85 GPa である。また，sI 相における格子定数の圧力依存性もほとんど同じであった。メタンと硫化水素のガス分子直径がそれぞれ 4.36 Å，4.58 Å と近いことから，これらガスハイドレートはほぼ同じ弾性的性質を有していると考えられる。一方，sH 相では明らかに異なった様相を示しており，HSH では格子定数が加圧に対してほとんど変化を示していない。つまり，MH より明らかに硬くなっていることを表している。また，MH-sH 相でケージ占有性が変化すると考えられている 1.3 GPa の圧力（縦の点線）では，有意とは言えないが *a* 軸に注目すると MH において若干の上昇がみられる。一方，HSH では減少を示し，直後の約 1.4 GPa で分解らしき変化を示した。これらの事実から，水素結合性の分子である硫化水素は高圧力下で水分子との相互作用が強くなり，弾性的性質や相変化に影響が出たものと考えられる。

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).

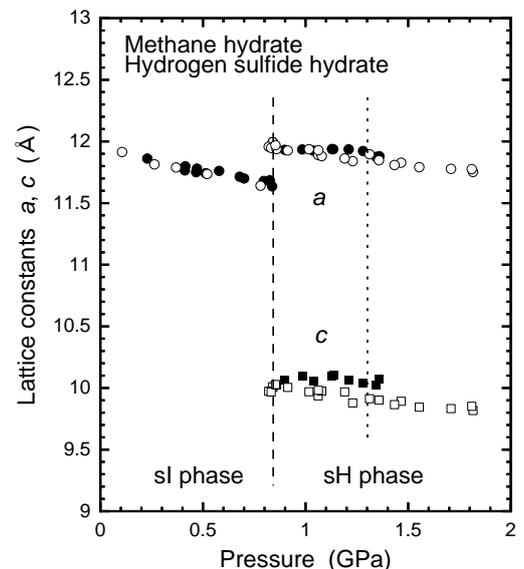


Fig.1 Pressure dependence of lattice constants for methane and hydrogen sulfide hydrates.