



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 6

佐々木重雄¹, 角谷一樹¹, 久保田雅人¹, 勝俣麻¹, 安井悠介¹, 坂田雅文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：クリプトンハイドレート, 構造変化, ケージ占有性

1. 背景と研究目的

ガスハイドレートの圧力誘起構造変化のメカニズムは多くの研究が行われているにもかかわらず、未だに明らかになっているとは言い難い。特に sH 相と呼ばれる構造における大きな宿主水ケージのゲストガス占有数は明確になっていない[1]。そこで、あいちシンクロトロン BL2S1：単結晶 X 線回折装置を利用して、静水圧力下にある各種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。また、本研究は石油代替エネルギー資源であるメタンハイドレートの利用技術などに貢献することが期待できる。今回はメタンハイドレート、硫化水素ハイドレートの単結晶 X 線回折測定、クリプトンハイドレート、窒素ハイドレートの粉末 X 線回折実験を行う予定であったが、運搬中の試料の温度変化による結晶状態変化などの問題から、多くの試料が測定ができなかった。結果としてクリプトンハイドレートの粉末 X 線回折実験のみ結果を得ることができたので以下に報告する。

2. 実験内容

Be 合金台座を用いた粉末 X 線回折測定用ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) にクリプトンハイドレートの粉末試料を封入し、粉末 X 線回折スペクトルを 1.7 GPa の圧力まで測定した。なお、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

粉末 X 線回折スペクトルの変化から、クリプトンハイドレートは初期構造である sII 相から 0.15 GPa, 0.73 GPa でそれぞれ sI 相, sH 相へ相変化することを確認した。高圧力下におけるクリプトンハイドレートのラマン散乱測定および顕微鏡観察の結果からは、sII 相から 0.3 GPa, 0.75 GPa で sI 相, sH 相へ相転移することが報告されており[2]、ほぼ同じ圧力を示している。実験より得られた格子定数から 1 水分子あたりの体積を計算し、圧力の関数として Fig.1 に示した。一般にガスハイドレートは相変化するすると水和数が減少すると考えられている。水和数が減少すると 1 水分子あたりの体積は増加するが、sII から sI への相変化では体積が減少している。これは、水分子の作るケージ内に空隙が多い sII 相が構造的に不安定であるため、その構造が圧力印加により維持できなくなり、空隙の少ない sI 相に転移したと考えられる。また、顕微鏡観察[2]より、1.0 GPa でクリプトン原子のケージ占有数変化による構造変化が生ずる可能性が指摘されているが、Fig.2 からは有意な変化は確認できなかった。今後は単結晶 X 線構造解析よりケージ占有数を明らかにしていきたい。

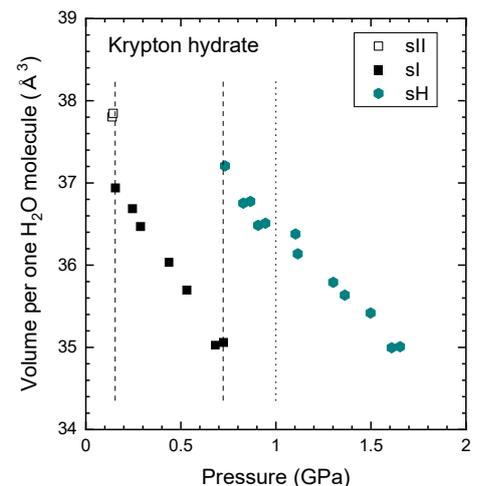


Fig.1 Pressure dependence of volume per one H₂O molecule for Krypton hydrate.

4. 参考文献

1. 佐々木重雄, 清水宏晏: 低温科学, **64**, 199 (2006).
2. S. Sasaki *et al.*: J. Phys. Chem. B **110**, 9838 (2006).