



AichiSR

## 高圧力下における水素結合性結晶の構造変化 —水 VII 相とガスハイドレート—その 8

佐々木重雄<sup>1</sup>, 勝俣麻<sup>1</sup>, 安井悠介<sup>1</sup>, 米澤遼平<sup>1</sup>, 渡邊善貴<sup>1</sup>, 永江峰幸<sup>2</sup>, 丹羽健<sup>3</sup>  
 1 岐阜大学工学部, 2 東京薬科大学薬学部, 3 名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：アルゴンハイドレート, 窒素ハイドレート, 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, ゲストガス分子のホストケージ占有数は明らかになっているとは未だ言い難い. そこで, 静水または準静水圧力下にあるガスハイドレートの単結晶および粉末試料の X 線回折測定を行い, 詳細な構造解析を試みる.

先回に引き続き, 今回はアルゴンハイドレート (AH) と窒素ハイドレート (NH) の粉末 X 線回折測定を行い, 格子定数の圧力依存性を詳細に決定し, 単結晶構造解析のための基礎データとなる圧力誘起相変化, 格子定数の圧力依存性を調べることを目的とした.

### 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 AH および NH の多結晶試料を封入し, 粉末 X 線回折スペクトルをそれぞれ約 1.0 GPa, 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 線回折測定より得られた AH および NH の格子定数の圧力依存性を先回 (その 7) の結果と合わせて Fig.1 に示す. AH, NH 共に初期構造である sII 相 (立方晶系,  $Fd3m$ ) から sH 相 (六方晶系,  $P6/mmm$ ), sT 相 (正方晶系,  $P4_2/mnm$ ) への相変化を確認できた. sII 相から sH 相, sH 相から sT 相への加圧時の相変化圧力は, AH でそれぞれ 0.49 GPa, 0.90 GPa, NH では 1.02 GPa, 1.47 GPa であった. 一方減圧時では sT 相から sH 相, sH 相から sII 相への相変化圧力は, AH で 0.64 GPa, 0.36 GPa, NH では 1.36 GPa, 0.64 GPa であり, 0.1~0.4 GPa の圧力履歴があることがわかった. メタンハイドレートやクリプトンハイドレートではこのような大きな圧力履歴は確認できていないことから, 比較的小さなゲスト特有の現象であると考えられる. なお, AH の相変化圧力が NH より低いのは, アルゴン原子の分子直径 (3.8 Å) が窒素分子の平均分子直径 (4.1 Å) よりも小さく, アルゴン原子がホストケージを支える力が弱いことに起因する. また, NH-sII 相の 0.6 GPa 付近で若干の格子定数の上昇がみられる (Fig.1 の実線参照). これは顕微鏡観察およびラマン散乱測定[1]によって指摘されている sII 相大ケージの窒素分子占有数が 1 個から 2 個に変わった可能性を示唆している.

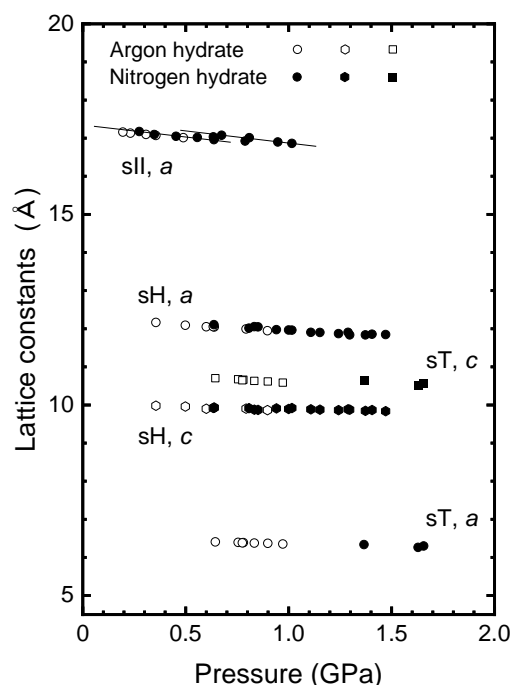


Fig.1 Pressure dependence of the lattice constants for Argon and nitrogen hydrates.

### 4. 参考文献

1. S. Sasaki *et al.*: J. Chem. Phys. **118**, 7892 (2003).