



# 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9

佐々木重雄<sup>1</sup>, 渡邊善貴<sup>1</sup>, 米澤遼平<sup>1</sup>, 丹羽健<sup>2</sup>, 永江峰幸<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 岐阜大学工学部, <sup>2</sup> 名古屋大学大学院工学研究科, <sup>3</sup> 東京薬科大学薬学部

キーワード：メタン-THF ハイドレート, 構造変化, 格子定数, 圧力依存性

## 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決定した. その結果, NH-sII 相領域内の 0.6 GPa 付近で若干の格子定数の上昇を確認した. 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 相大ケージ内の窒素分子(ゲスト)占有数変化を示唆している. そこで, 本実験ではゲスト占有数が安定していると考えられるメタン-テトラヒドロフラン(THF)ハイドレート(MTHFH)の sII 相の粉末 X 線回折測定を行い, NH-sII 相におけるゲスト占有数変化について明らかにすることを目的とする.

## 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)にメタンガスと THF 水溶液を封入し, メタン-THF ハイドレートを合成した. 作製した試料に対して粉末 X 線回折測定を約 1.5 GPa の圧力まで行った. 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 線回折線スペクトルから, MTHFH は約 1.3 GPa の圧力まで sII 相の構造を維持していることが分かった. Fig.1 は今回測定した MTHFH-sII 相と前回までに測定した ArH-sII, NH-sII 相の格子体積の圧力依存性である. Fig.1 から明らかのように, MTHFH-sII 相と ArH-sII 相の間には有意な差がある. これはアルゴン原子に比べて大きなメタン, THF 分子が sII 相のケージに包接されていることにより, MTHFH-sII

相の体積が膨張していることを意味する. アルゴン原子より若干大きな窒素分子をゲストとする NH-sII 相の格子体積は, 0.6 GPa 以下ではわずかに値が大きいものの AH-sII 相とほぼ同じ圧力依存性を示す. 一方, 0.6 GPa 以上になると格子体積は上昇し, MTHFH-sII 相と同じような圧力依存性になっている. よって, NH-sII 相の 0.6 GPa の変化はゲスト占有数の増加による 1 次的な相変化であると考えられる.

## 4. 参考文献

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

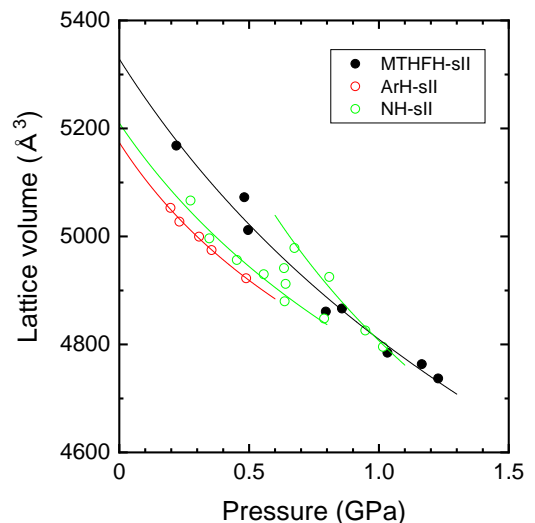


Fig.1 Pressure dependence of lattice volume for methane-THF hydrate sII (MTHFH-sII), argon hydrate sII (ArH-sII), and nitrogen hydrate sII (NH-sII) phases.