



高圧力下における水素結合性結晶の構造変化 —ガスハイドレートのケージ占有性—その3

佐々木重雄¹，市捷吾¹，大澤敢汰¹，鈴木優汰¹，飯沼大翔¹，鹿島大瑚¹，
丹羽健²，永江峰幸³

1 岐阜大学工学部，2 名古屋大学大学院工学研究科，3 東京薬科大学薬学部

キーワード：硫化水素ハイドレート，プロパン，構造，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ないとは未だ言い難い．そこで，高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のが本研究の目的である．ガスハイドレートの代表的な構造にはsI相，sII相，sH相があるが，sII相の16面体ケージやsH相の20面体ケージには複数のゲストが包接されているものが多く，それが解析を困難にしている．今回は，単結晶構造解析のための校正用試料 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{KBr}$ の粉末X線回折測定，アルゴンハイドレートsII相の単結晶X線回折測定およびこれまでの実験の補足データ取得のため，硫化水素ハイドレートsI相，プロパン（+水）の高圧粉末X線回折測定を予定していたが，試料調整の問題から硫化水素ハイドレートsI相とプロパン（+水）の高圧粉末X線回折測定のみ行った．

2. 実験内容

Be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)に合成した硫化水素ハイドレートsI相またはプロパンガスと水を封入した．粉末X線回折測定は硫化水素ハイドレートsI相に対しては0.3 GPaまで，プロパン+水に対しては約3 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）で行っている．

3. 結果および考察

Fig.1に粉末X線回折実験から得られた硫化水素ハイドレートsI相（立方晶系）の格子定数の圧力依存性を示す．「○」は以前の測定[2021N2001]，「●」は今回測定したデータである．硫化水素ハイドレートは0.3 GPa以下の圧力下でホスト（水）とゲスト（硫化水素）の間で水素結合を形成することが高圧ラマン散乱測定より確認できている．この水素結合がホストの構造にどのような影響を与えているのか調べるために，今回0.3 GPa以下の圧力領域での追加測定を行った．しかし，Fig.1の実線で示されている通り，格子定数は0.3 GPa以上の測定点からの外挿線上にあるため，水素結合は構造に大きな影響を与えていないことが明らかになった．また，プロパン+水の測定では高圧力下でプロパンは水と化合することはなく，プロパンは約0.5 GPa以上で単独で固体を形成することが分かった．この実験によって，メタン-プロパンハイドレートの以前の測定[2024N5006]において1.5 GPa以上で出現した不明なピークは，メタン-プロパンハイドレートが一部分解したことによって生成した固体プロパンの信号であることが分かった．

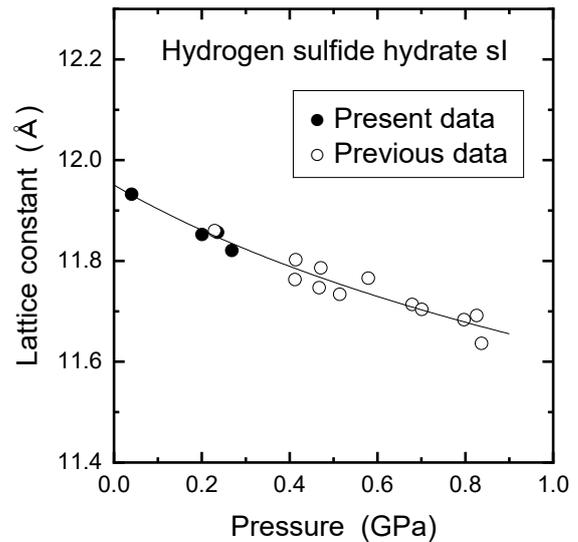


Fig.1 Pressure dependence of lattice constants for hydrogen sulfide hydrate sI phase.