

CO₂ クラスレートハイドレートの低温相転移Phase transition of CO₂ clathrate hydrate

小林 徹 [1]; 深澤 倫子 [1]; 深澤 裕 [2]

Toru Kobayashi[1]; Tomoko Fukazawa[1]; Hiroshi Fukazawa[2]

[1] 明大・理工・応用化学; [2] 原子力機構

[1] Dept. Applied Chemistry, Meiji Univ.; [2] JAEA

クラスレートハイドレートは、水分子によって構成されるかご状の格子と、かごに取り囲まれたゲスト分子とから成る化合物である。近年、CO₂ をゲスト分子とするクラスレートハイドレートが、彗星に存在する可能性が示され、宇宙進化の謎を解く鍵の一つとして関心を集めている。しかし、宇宙空間という極低温条件下で数十万年以上の長期間を経たクラスレートハイドレートが、どのような結晶構造を取るのかは分かっていない。

CO₂ クラスレートハイドレートは、I型構造と呼ばれる立方晶系（空間群 Pm3n）を形成する。その単位格子は、水分子を 46 個含み、2 個の 5 角 12 面体と 6 個の 5 角 12 面 6 角 2 面体のかごによって構成される。全てのかごに CO₂ 分子が包接される場合には、CO₂ · 5.75H₂O という組成を取る。I型構造の格子を形成する酸素原子は、3 種類の結晶学的サイトに分類され、水素原子は、6 種類の結晶学的サイトに分類される。水素原子は、アイスルール（1. 必ず 1 つの水素原子が酸素原子間に非対称に配置する。2. 各酸素原子に水素原子が 2 つ結合し、結晶中でも水分子 H₂O を形成する。）という規則に従って酸素原子間の 2 種類のサイトに無秩序に配置する。

クラスレートハイドレートは、極低温において、熱力学的に安定な構造に転移する可能性がある。しかし、ガラス転移点（約 100K）以下の低温では、水分子の再配置運動が緩慢になるために、数万年規模の長時間をかけないと転移は起こらない。従って、実験室レベルのタイムスケールでは、高温における構造のまま凍結した状態になってしまう。

水分子の再配置運動は、KOD 等の不純物を微量にドーブし、格子中に欠陥を発生させることによって、大幅に加速される [1]。これを利用して、THF やアセトン等、特定の分子をゲストとするクラスレートハイドレートが、100K 以下の低温で、高温とは異なる構造（低温相と呼ぶ）に変化することが指摘されている [2]。この構造変化は、希ガス等をゲストとするクラスレートハイドレートでは起こらないため、ゲスト分子の形状や運動状態に依存したものであると考えられる。

最近になって、CO₂ 等、直線形のゲスト分子が、ハイドレートの格子内で束縛回転を起こし、周囲の水分子の運動状態に影響を及ぼすことが分かった [3,4]。この束縛回転は、低温においても保たれるため、CO₂ クラスレートハイドレートについては、低温相に相転移する可能性があるかと予測している。この可能性を探るため、本研究では、粉末中性子解析による研究を行った。

CO₂ クラスレートハイドレートの粉末試料は、以下の要領で生成した。まず、D₂O に対する KOD のモル比が 2.43×10^{-4} となるように溶液を作成し、アトマイザーを用いてこの溶液を粉末状に凍らせた。この粉末氷約 12g を圧力セル内に移し、CO₂ ガスによって約 3MPa まで加圧してハイドレートを生成した。この試料の粉末中性子回折データを、日本原子力研究開発機構に設置されている粉末中性子回折装置 HERMES を用いて測定した。回折角 $2\theta = 20 \sim 140^\circ$ で得られた強度データを対象として、リートベルト解析法により構造パラメータを導いた。

測定の結果、温度 50K で測定した回折プロファイルには、高温で見られない複数の回折ピークが存在し、その回折ピークの強度がアニール時間に依存して増加することが明らかになった。さらに、低温における格子定数が、KOD をドーブしていない CO₂ クラスレートハイドレートに比べて、約 0.1% 大きいことが分かった。KOD をドーブしていない CO₂ クラスレートハイドレートについては、温度を 50K にした場合でも、高温の分子配置をそのまま維持するため、空間群 (Pm3n) の結晶構造を保つ。従って、KOD をドーブしたハイドレートに見られる格子定数の増加は、低温における構造変化の可能性を示している。これらの結果から、CO₂ クラスレートハイドレートには低温相が存在し、その相転移は、時間に伴ってゆっくりと進行すると考えている。講演では、低温相の構造と相転移のメカニズムについても議論する。

[1] H.Fukazawa et al., J. Crystal Growth. 282, 251 (2005)

[2] O.Yamamuro et al., Physica. 213&214, 405 (1995)

[3] T.Ikeda et al., J. Chem. Phys. 108, 1352 (1998)

[4] T.Ikeda et al., J. Phys. Chem. A. 104, 10623 (2000)