

メタンハイドレートsH相におけるゲストメタン分子のケージ占有性 Cage occupancy of methane molecule in structure-H methane hydrate

大野 祥希^{1*}, 久米 徹二², 佐々木 重雄², 清水 宏晏²

Yoshiki Ohno^{1*}, Tetsuji Kume², Shigeo Sasaki², Hiroyasu Shimizu²

¹岐阜大学工学研究科, ²岐阜大学工学部

¹Gifu Univ. Graduate school of Eng., ²Gifu University Faculty of Engineering

クラスレートハイドレートとは、水素結合によって形成した水分子のホストケージ構造とそこに内包されるゲスト分子から成る物質である。これらクラスレートハイドレートのうち、ゲスト分子がガス分子である物質を特にガスハイドレートと呼んでいる。近年、石油代替エネルギー資源として注目されているメタンハイドレート(MH)がこの代表であり、その有効利用のために多くの分野で研究が盛んに行われている。またそれに付随して基礎物性研究も数多く行われている。高压セルを用いた圧力誘起相転移、高压相の構造解析などの研究もその一つである。

MHは常温下で、低圧側から順にsI, sH (MH-II), sO (MH-III)の相を有することが知られている。sI相は12面体の小ケージ(S1) 2個と14面体の中ケージ(M) 6個から成る立方晶、sH相は小ケージ(S1) 3個とほぼ同じ大きさで異なる形状の12面体小ケージ(S2) 2個、巨大な20面体ケージ(LL) 1個から成る六方晶である[1]。sO相は一般のクラスレートハイドレート構造とは異なり、ケージ構造をもたず、氷状水分子ネットワークの間隙にゲスト分子が入っているfilled iceと呼ばれる構造である[2]。ガスハイドレートはそれを形成するケージ全てにゲスト分子を包接しているとは限らない、また大きいケージには一つ以上の分子が入ることもある。そのためケージのゲスト分子占有性はゲスト分子の種類によって様々である。

ケージ占有性を調べる有効な手段として、X線、中性子回折実験による構造解析、NMR測定、ラマン散乱分光測定などがある。我々の研究室ではラマン散乱分光測定によりゲスト分子のホストケージ占有性を評価している。ラマンスペクトルは分子周辺の環境を反映するため、ゲスト分子がラマン活性の振動モードを有していれば、その振動周波数とスペクトル積分強度からケージの占有状態に関する情報を引き出すことが可能である。

我々はダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いてメタンハイドレートの単結晶を高压力下で作製し、ラマン散乱測定より圧力誘起相変化、ゲスト分子のホストケージ占有性を調べてきた[3, 4]。その結果、MH-sH (MH-II)相では0.9~1.3 GPaの圧力領域ではS1, S2, LLケージにそれぞれ1個ずつ、1.3~1.9 GPaの領域ではS1, S2ケージに1個ずつ、LLケージには2~3個のメタン分子が包接されていることが分かった。また、ラマンスペクトルおよび顕微鏡観察は圧力1.3 GPaでsH相の構造を維持したままゲスト分子の占有性が変化したことを示している。しかし、X線、中性子構造解析の結果はsH相のLLケージには5個のメタン分子が包接されていることを示しており、我々のラマン散乱測定の結果と矛盾する。同じく高压力下でsH相をもつ窒素ハイドレートでも構造解析の結果[5]からLLケージに5個の窒素分子が包接されていることが示されているが、これについては我々のラマン散乱測定[6]からも5個の窒素分子の包接が確認されており、よく整合している。したがって、MH-sH (MH-II)相のゲスト分子のホストケージ占有性については整合した結論を見ていない。

現在J-PARC, MLFにおいて高強度パルス中性子源による高压中性子構造解析による研究が進展している。そこで、ラマン散乱測定と中性子粉末構造解析実験を同一の環境でMH-sH相に対して行うことにより、メタン分子のホストケージ占有性を明らかにすることを目的として、ラマン分光測定と中性子構造解析が可能な高压セルを開発している。本研究発表では、この現状報告をす

る。

- [1] E.D. Sloan Jr., Clathrate hydrates of Natural Gases, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, (1998).
- [2] J.S. Loveday et al., Phys. Rev. Lett. 87, 215501 (2001).
- [3] H. Shimizu et al., J. Phys. Chem. B 106, 30 (2002).
- [4] T. Kumazaki et al., Chem.Phys. Lett. 388, 18 (2004).
- [5] J.S. Loveday et al., Can. J. Phys. 81, 539 (2003).
- [6] S. Sasaki et al., J. Chem. Phys. 118, 7892 (2003).

キーワード:メタンハイドレート,ラマン散乱,高圧力,ダイヤモンド・アンビル・セル,中性子回折

Keywords: Methane hydrate, Raman scattering, High-pressure, Diamond anvil cell, Neutron diffraction