



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	顕微観察および高圧ラマン散乱測定によるガスハイドレートの圧力誘起相転移とケージ占有性の研究
Author(s)	佐々木, 重雄; Sasaki, Shigeo; 清水, 宏晏 他
Description	3章 クラスレートハイドレート研究のフロンティア
Citation	低温科学, 64, 199-214
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/8334">https://hdl.handle.net/2115/8334</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION199-214.pdf





# 顕微観察および高圧ラマン散乱測定によるガスハイドレートの圧力誘起相転移とケージ占有性の研究

佐々木 重雄, 清水 宏晏 岐阜大学

ダイヤモンド・アンビル・セルを用いた単結晶顕微観察およびラマン散乱分光測定は、ガスハイドレートの圧力誘起相転移およびゲストガス分子によるホスト水ケージの占有性の変化を調べる上で非常に有効な手段である。本稿では、これら手法の特徴を解説するとともに、これまで我々が調べてきたアルゴンハイドレート、クリプトンハイドレート、窒素ハイドレート、メタンハイドレートの圧力誘起相転移、ホスト水ケージのゲストガスによる占有性の結果について考察を行う。

## 1. はじめに

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の中にゲスト分子が包接された水和化合物である。クラスレートハイドレートの内、包接されるゲストがガス分子である場合ガスハイドレートと呼ぶ。ガスハイドレートであるメタンハイドレート、二酸化炭素ハイドレートは、環境・エネルギー問題に関連する物質として注目を集めると同時に、その有効利用を目的として様々な分野で精力的に研究が行われている<sup>1,2,3)</sup>。一方、クラスレートハイドレートとしての特異な物性に焦点を当てた基礎研究も非常に多くなされている。高圧セルを用いたクラスレートハイドレートの圧力誘起相転移、ゲスト分子のケージ占有性に関する研究もその一つである<sup>4)</sup>。一般にクラスレートハイドレートの組成は、全てのホスト水ケージにゲスト分子が包接されるとは限らないため、構造から予測される理想的組成にはならない。よって、「一つのホスト水ケージには、多くとも一つのゲスト分子が包接される」と説明されていることが多い。しかし最近、アルゴンハイドレート、窒素ハイドレートおよびガスハイドレートの圧力誘起高圧相においてゲストガス分子の多重占有を示す結果が報告されており<sup>5-12)</sup>、ガスハイドレートのケージ占有性に新たな論議が巻き起こっている。一般に構造を決定するためには、X線および中性子構造解析が最良の方法であると考えられるが、ガスハイドレートは理想的組成比を維持していないため、ゲスト分子の占有性の情報を正確に知ることは困難である。これに対し、ラマン散乱分光測定はゲスト分子の環境を反映した分子スペクトルを提供するため、ゲスト分子がラマン活性な振動モードをもっていれば、有効な占有状態の情報を直接得ることが可能である。また、ゲスト分子の占有状態の変化に伴う転移はラマンスペクトルの変化のみならず、ガスハイドレート単結晶の顕微鏡観察によっても可能である。例え

ば、水和数（ゲスト1分子あたりの水分子数）の減少を伴う占有状態の変化は必ず余剰の水（氷）を生み出すため、余剰の水（氷）とガスハイドレートの界面での光の屈折現象から容易に変化（転移）を読み取ることができる。こういった観点から、顕微鏡観察による相転移の観測は、ガスハイドレートに関しては非常に有効な手段であると考えられる。

本稿では、上述のガスハイドレート単結晶の顕微鏡観察とラマン散乱分光測定の有効性を利用した最近のアルゴンハイドレート、クリプトンハイドレート、窒素ハイドレート、メタンハイドレートの実験結果を紹介するとともに、それらから得られた圧力誘起相転移、ゲスト分子のケージ占有性の結果について説明する。また、ラマンスペクトルの格子振動領域はガスハイドレートの結晶構造を反映した情報を含んでいる。そこで、これまであまり注目されていない  $200\text{ cm}^{-1}$  以下の低波数ラマンスペクトルを調べ、結晶構造の同定の可能性、ゲスト分子のケージ内振動の観測の可能性について考察する。

## 2. ガスハイドレートの構造

現在までに知られている代表的なガスハイドレートの構造を図1に示す。後の議論を助けるために、ここで簡単に説明する。低圧力下で形成するガスハイドレートの構造として、構造I型 (sI; cubic)、構造II型 (sII; cubic)、構造H型 (sH; hexagonal) の3つがよく知られている。sIは正12面体のS1ケージ2個と14面体のM1ケージ6個で、sIIはS1ケージ16個と16面体のLケージ8個で立方晶系のユニットセルを形成している。また、sHは、S1とS2の2種類の12面体小ケージをそれぞれ3個と2個、非常に大きな20面体のLLケージ1個で六方晶系のユニットセルを形成する。このsHは低圧力下では、LLケージとS1、S2ケージで包接するゲスト物質が異なるダブルハイドレートとして知られる。

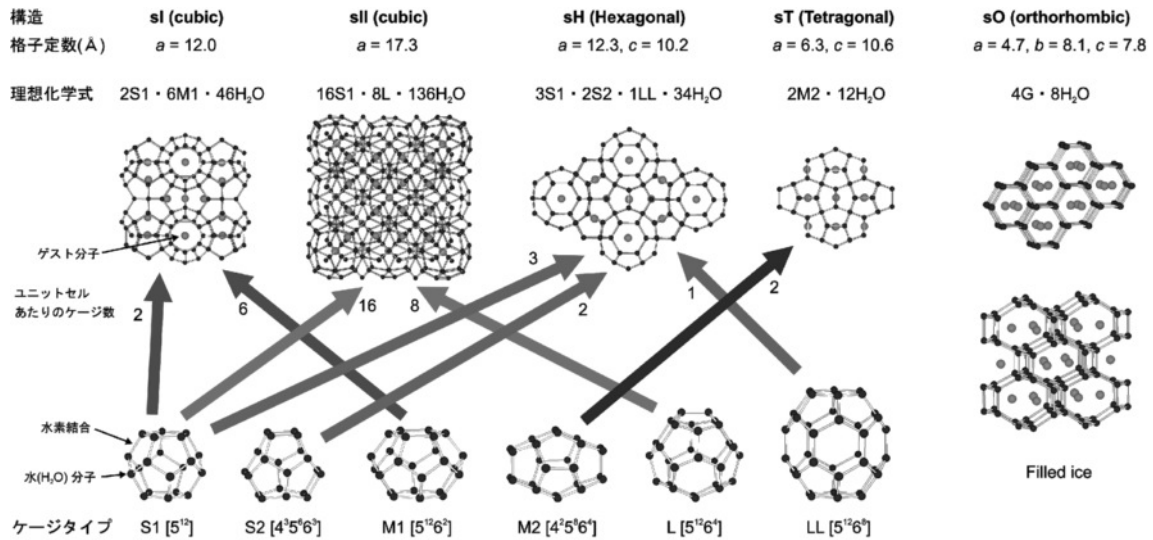


図1 ガスハイドレートの構造。

なお、図1中のケージタイプ名の右括弧内に示してある記号は Jeffrey<sup>13)</sup> によって定義されたもので、通常のサイズの数字がケージを構成する面の形を、上付きの添字がその数を表している (例えば 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup> は 4 角形 3 つ、5 角形 6 つ、6 角形 3 つで構成された 12 面体の意)。ガスハイドレートがどの構造をとるかは、ケージのサイズとゲストガス分子の関係に依存する<sup>1,2)</sup>。

高圧力下においては先述の 3 種類の構造に加えて構造 T 型 (sT; tetragonal)<sup>7-9)</sup>、構造 O 型 (sO, filled ice; orthorhombic)<sup>14,15)</sup> の 2 種類の構造が存在することがわかっている。sT はいびつな 14 面体の M2 ケージ 2 個で正方晶系のユニットセルを形成している。また sO は水分子が形成した構造 (氷) の隙間にゲスト分子が入り込んだもので、“filled ice”とも呼ばれ、もはやクラスレートハイドレートではない。なお、sH は高圧力下ではダブルハイドレートとしてではなく、LL ケージを多数個のゲスト分子が占有した形で存在することが分かっている<sup>7-9,11)</sup>。

### 3. ガスハイドレートの単結晶作製と圧力誘起相転移の顕微鏡観察

ガスハイドレートは水とガス分子の化合物であるため、生成したガスハイドレートの周辺環境は水であったり、ゲストガス物質であったり非常に複雑である。多結晶状態 (またはそれに類する状態) のガスハイドレートの顕微鏡観察およびラマン散乱測定を行う場合、多様な周辺環境は大きな障害となる。これを避けるために、1 個のガスハイドレート単結晶を作製し、周辺環境に左右

されない実験を行うことは、圧力誘起相転移の観察、正確なラマン散乱測定を行う上で大変意義がある<sup>16)</sup>。ここでは、ガスハイドレートの単結晶作製およびその高圧力下における顕微鏡観察結果について解説する。

#### 3.1 高圧力発生装置ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC)

ガスハイドレートの単結晶作製には、図2に示すダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) と呼ばれる高圧力発生装置を用いる。詳細は他の解説に譲り<sup>17)</sup>、簡単に構造について説明しよう。基本構造は試料室になる直径 30~400  $\mu\text{m}$ 、厚さ 30~300  $\mu\text{m}$  の穴の開いた金属ガスケットをダイヤモンドでできたアンビル (ダイヤモンド・アンビル) で挟み込んで加圧するといった至って簡単なものである。本体のサイズは 4~5 cm 程度で非常にコンパクトだが、ガスケットの材質や試料室のサイズ、ダイヤモンド・アンビル先端のキュレットの形状のセッ

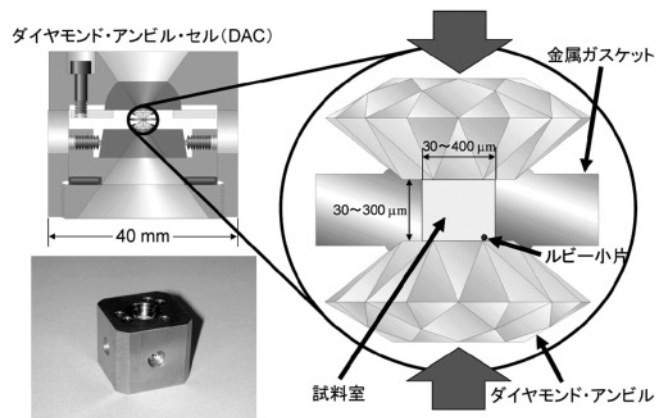


図2 ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC)。

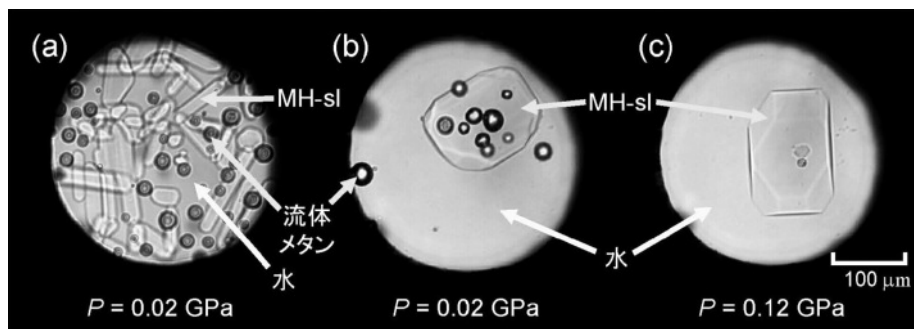


図3 DACを用いたメタンハイドレート単結晶の作製。MH-sIは構造I型(sI)のメタンハイドレートを示す。

ティングによっては、200 GPa (1 GPa  $\cong$  1万気圧) の超高圧力を発生することもできる。DACは可視光に透明なダイヤモンドをアンビルとして使用しているため、高圧力下の試料を直接顕微鏡で観察できる上、レーザー光散乱分光測定等を容易に適用できるメリットがある。なお、圧力の決定にはルビー蛍光法<sup>18-21)</sup>を用いているため、DACの試料室に試料とともにルビー小片を封入している。

### 3.2 ガスハイドレート単結晶の作製

ガスハイドレートの単結晶作製は、DAC試料室に純水とゲストガスを封入して行う。加圧してゲストガス-水-ガスハイドレートの3相共存状態を実現した後、温度または圧力を調整し、1個のガスハイドレート単結晶と水またはゲストガス物質との2相共存状態にする。2相共存時のガスハイドレートとの共存物質が水かゲスト物質であるかは試料封入時の水とゲスト物質のモル比に依存する。図3は室温下におけるメタンハイドレート単結晶作製の様子である。メタンハイドレートを例に具体的に説明しよう。水と少量のメタンガスを封入後加圧し、図3(a)のメタンガス-水-メタンハイドレートの3相共存状態を実現する。泡状の丸いものが高密度流体メタン、結晶状のものがメタンハイドレート(MH-sI)、隙間を埋めている液体が水である。この状態ではメタンハイドレート単結晶が多数存在し、そのまま結晶成長させるとメタンハイドレート単結晶と周辺物質との区別がつかなくなるため、圧力(負荷)を調節しながら図3(b)のようにメタンハイドレート単結晶を1つだけ残す。さらに、徐々に加圧することにより図3(c)のように1個のメタンハイドレート単結晶と水の2相共存状態を実現する。なお、メタンガスが消失するとメタンハイドレートの成長は止まる。メタンハイドレートとメタンガスの2相共存状態にする場合は試料封入時にメタンガスを多めにすると良い。

### 3.3 圧力誘起相転移の顕微鏡観察

図4に3.2節の順に従い作製した(a)アルゴンハイドレート、(b)クリプトンハイドレート、(c)窒素ハイドレート、(d)メタンハイドレートの各単結晶を室温で加圧した時の相転移の様子を示す。1個のガスハイドレート単結晶を加圧しているため、顕微鏡観察のみからガスハイドレート自身の相転移とガスハイドレート周辺の水または高圧水の相転移を容易かつ確実に判別することができる。なお、ここで示す全てのガスハイドレートは水(氷)との共存状態である。顕微鏡観察によって確認できた各ガスハイドレートの結晶相に図4の各写真左上に示すように名前をつけた。また、左下にX線または中性子回折実験より決定されている構造を示した。なお、MH-II'のように右肩に“'”のついている結晶相への変化は、X線および中性子回折実験では確認されていない。

顕微鏡観察からガスハイドレートは相転移をする際、低圧相が分解しながら高圧相を生成する傾向があることが確認できた。この結果、相転移すると(例えばMH-sIからMH-IIのように)ガスハイドレート単結晶の形状に明らかな変化が起こる。特に顕著だったのはアルゴンハイドレートのAH-IIIからAH-IVへの転移である。AH-IIIを加圧すると約1.4 GPaでAH-IIIは、流体アルゴンと水に完全に分解した(1.4 GPaの圧力では水は氷-VI相へ転移しているが、おそらくアルゴンガスが水に溶解しているためにこの圧力でも液体状態を保っている)。この状態から減圧すると約1.05 GPaでAH-IVのようなアメーバ状の結晶が成長する。なお、通常は周辺の水が氷-VI相へ転移するとき圧力が下がりAH-IVへの転移を促すため、AH-IIIが完全に分解した状態はめったに観測できない。

これに対して、顕微鏡で観測できた変化の中には、結晶の外形をほとんど維持したまま、内部に非常に細かい斑点状の模様が発生するものもあった。“'”のついている結晶相がそれに対応し、このような変化はX線および中

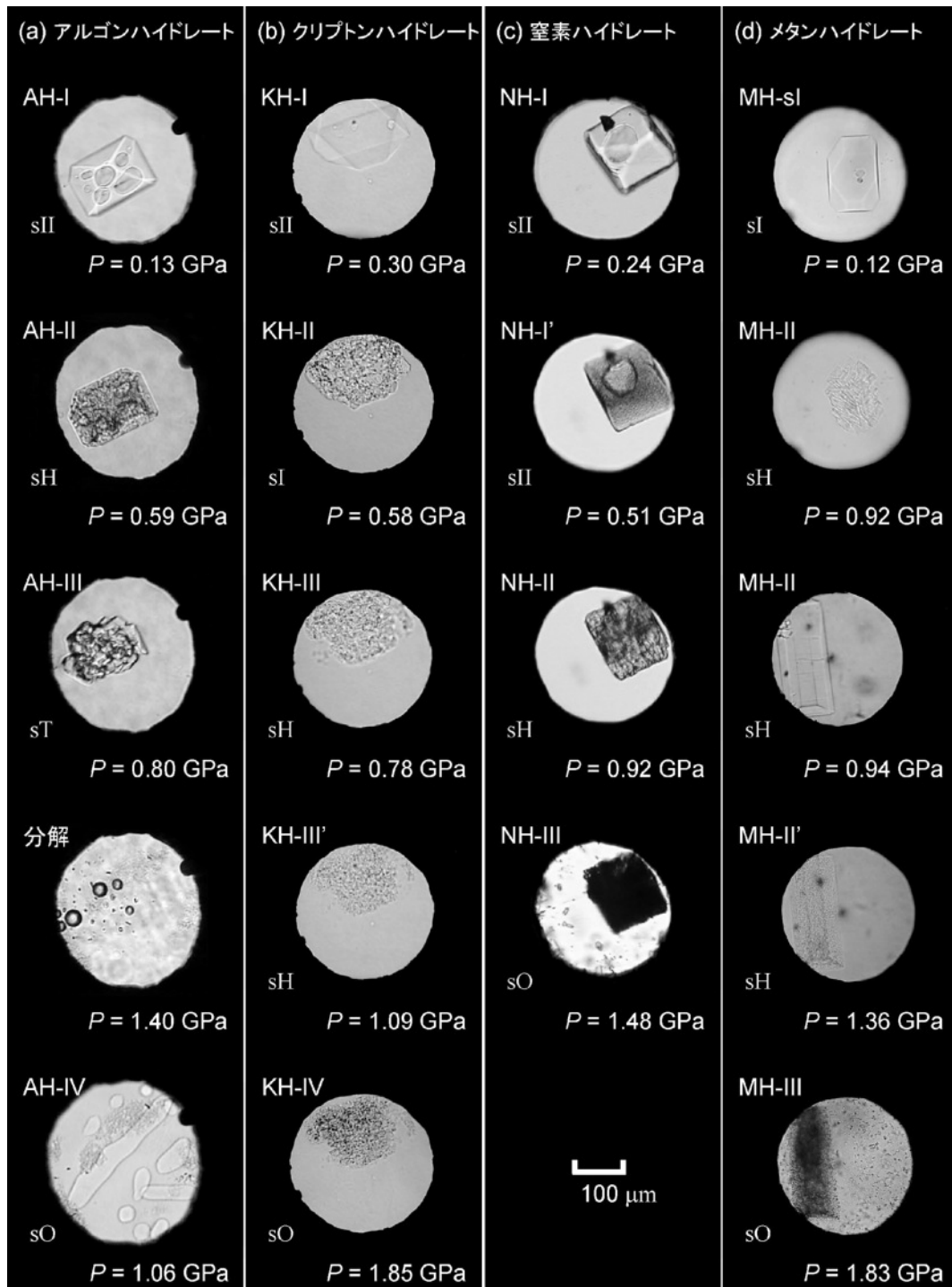


図4 各ガスハイドレート高圧固体相の顕微鏡観察写真 ( $T=296\text{ K}$ )。各写真の左上に顕微鏡観察によって命名した結晶相の名前、左下にX線または中性子回折実験によって決定されている構造名、右下に圧力を示す。

性子回折実験では確認されていないことから、結晶構造を維持したままゲスト分子のケージ占有性が変化している可能性が考えられる。つまり、加圧によって一部のホスト水ケージが崩壊し、分解したゲスト分子が他のケージを圧迫占有、すなわち多重（2個以上）占有すること

によって構造を維持していると考えられる。このように考えると、一部のケージが分解して余った水が結晶内に残るので、斑点模様の発生も容易に説明がつく。メタンハイドレートのMH-IIからMH-II'への変化もそのひとつであるが、より正確な観測を行うためにMH-IIの単

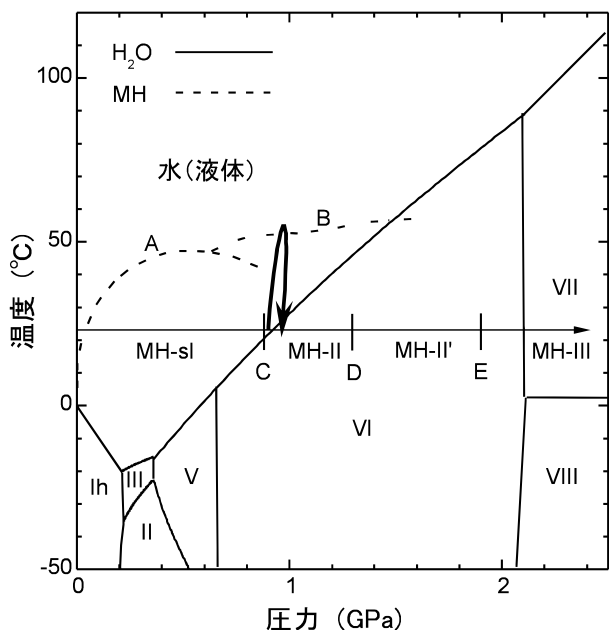


図5 メタンハイドレート (MH) と水 (H<sub>2</sub>O) の温度-圧力相図. A, B は Dyadin et al.<sup>24)</sup> によるメタンハイドレートの3相共存曲線, C, D, E は顕微鏡観察によって見出された相転移圧力. 太い矢印は MH-II 単結晶を作製するときの経路を表す.

結晶作製を試みた<sup>22,23)</sup>. 図5はメタンハイドレートの温度-圧力相図である. A, B で示した破線は Dyadin et al.<sup>24)</sup> によって決定されたメタンハイドレートの3相共存曲線で, この境界より低温側でメタンハイドレートが存在することを表し, C, D, E は顕微鏡観察によって見出した室温における転移圧力である. この相図に従い約0.9 GPa で転移した MH-II 単結晶を図5の太い矢印のように約50°Cまで加熱して“流体メタン-水-MH-II”の3相共存状態を作り, 1つのMH-II単結晶を作製後室温に戻した. これが, 図4(d)に示した0.94 GPaのMH-II単結晶である. 特徴的なのは非常にきれいな六角柱状の形を呈していることである. すなわち, これはMH-IIが六方晶系に属する結晶であることを示唆している. このきれいなMH-II単結晶を加圧するとによって, 1.36 GPaのMH-II'のように六角柱の外形を維持したまま細かい斑点が現れることを観測することができた.

顕微鏡観察 (MVO) によって得られた各ガスハイドレートの相転移圧力を図6にまとめる. また, X線回折 (XRD) または中性子回折 (ND) 実験によって得られた相転移圧力と決定されている構造についても示した. 図6から, 各ガスハイドレートの圧力誘起相転移には, 低圧力下で形成するsIまたはsIIの初期構造からsHを経て最終的にsOへ転移する共通点が見られる. また, ゲスト分子サイズはアルゴン, クリプトン, 窒素, メタンの

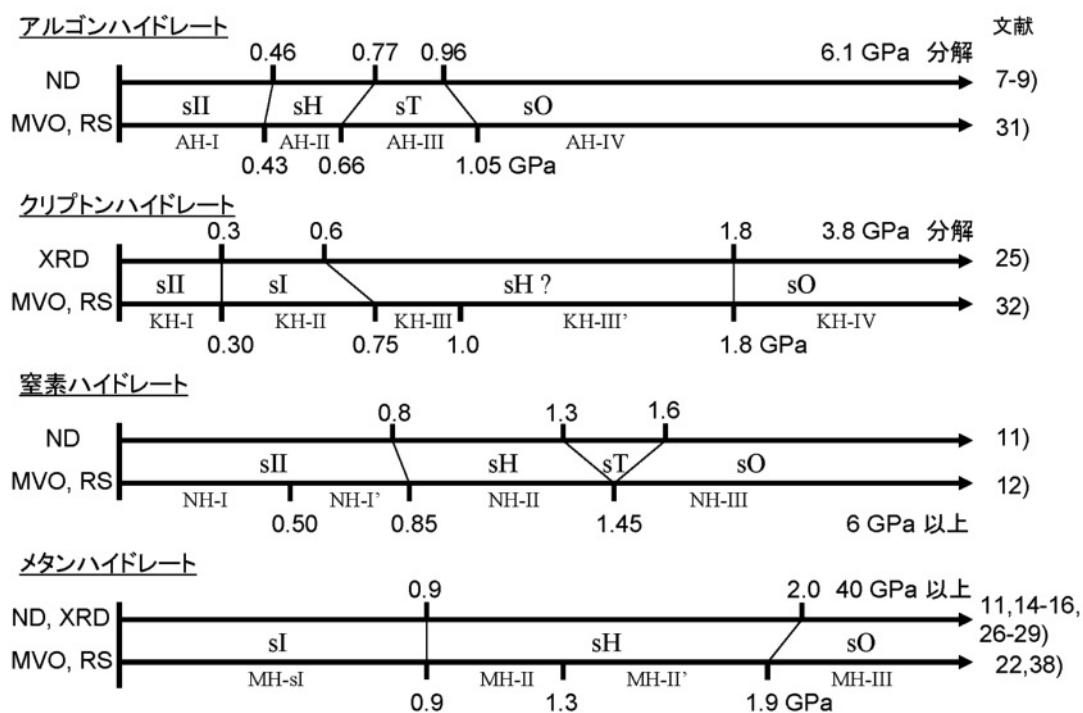


図6 顕微鏡観察 (MVO) およびラマン散乱測定 (RS) によって得られた各ガスハイドレートの相転移圧力 (下段). 上段は X線回折 (XRD) または中性子回折 (ND) 実験によって得られた相転移圧力と結晶構造.

順で大きくなるが、分子サイズが大きくなると sH への転移圧力も大きくなる傾向が見られる。図 6 の比較からクリプトンハイドレートでは 1.0 GPa、窒素ハイドレートでは 0.50 GPa、メタンハイドレートでは 1.3 GPa の圧力で X 線回折または中性子回折実験では確認できていない変化（転移？）があることが容易に分かる。先に述べたように、これらの変化はゲスト分子のケージ占有性の変化に関係すると考えられ、このような変化は X 線および中性子構造解析から見出すのは困難である。これらガスハイドレートの構造に関連するゲスト分子のケージ占有性については次章で議論する。

#### 4. 高圧ラマン散乱測定とゲスト分子のケージ占有性

ガスハイドレートの圧力誘起相転移およびゲストガス分子（原子）の占有状態を調べる手法として、ラマン散乱測定は優れた方法の一つといえる。なぜなら励起レーザー光を試料上で数  $\mu\text{m}$  のサイズまで絞ることができるので、ガスハイドレートと周辺の水（氷）からのラマンスペクトルを容易に分離することができる上、分子の結合状態、構造の対称性を反映するラマンスペクトルは、ゲスト分子の占有状態、圧力誘起相転移に関する情報を有しているからである。当然のことながらゲスト分子の占有性に関して X 線や中性子構造解析でも同様なことができるが<sup>30)</sup>、解析の困難さから時として適用不可能になるため、ラマン散乱測定は構造解析の結果を検証する上で重要な情報をもたらすことが期待される。

ここでは、前章で示したガスハイドレート単結晶作製および圧力誘起相転移現象の顕微鏡観察と組み合わせ得られた高圧ラマン散乱スペクトルから、ガスハイドレート構造の同定の可能性を述べるとともに、ゲスト分子のケージ占有性について議論する。なお、全てのラマン散乱分光測定には光源にアルゴンイオンレーザーの 514.5 nm の励起波長を、分光器には日本分光製 NR-1800 ポリクロメーターを使用している。

##### 4.1 アルゴンハイドレート<sup>31)</sup>、クリプトンハイドレート<sup>32)</sup>

アルゴンハイドレート、クリプトンハイドレートは共にゲストは単原子分子であるため、分子内振動は存在しない。従って、観測されるラマンスペクトルは基本的にホスト水ケージの振動のみである。図 7、図 8 に、それぞれアルゴンハイドレートとクリプトンハイドレートの格子振動領域のラマンスペクトルの圧力依存性を示す。図中の“▽”の印はガスハイドレートからの信号ピークを示す（アルゴンハイドレートの 1.39 GPa, 2.91 GPa,

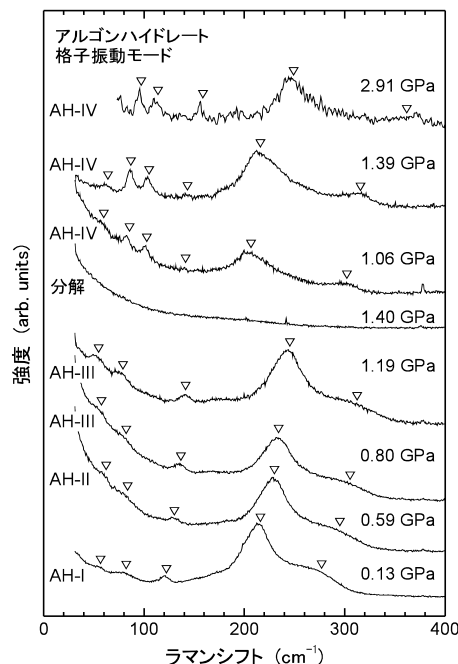


図7 アルゴンハイドレートのラマンスペクトルの圧力依存性。“▽”はアルゴンハイドレートの信号を示す。

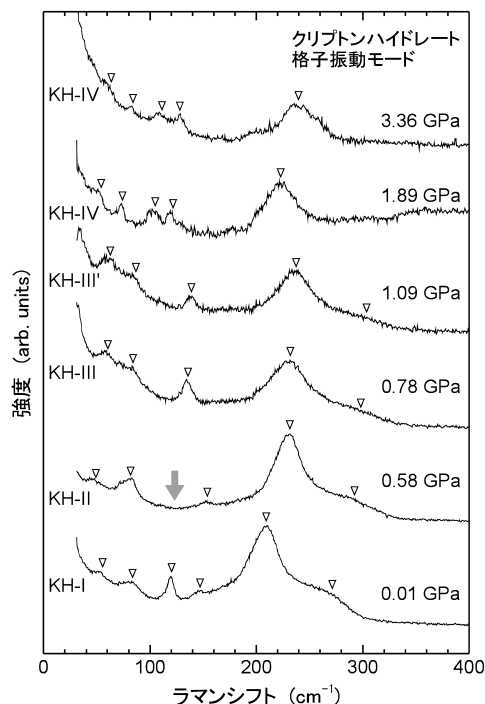
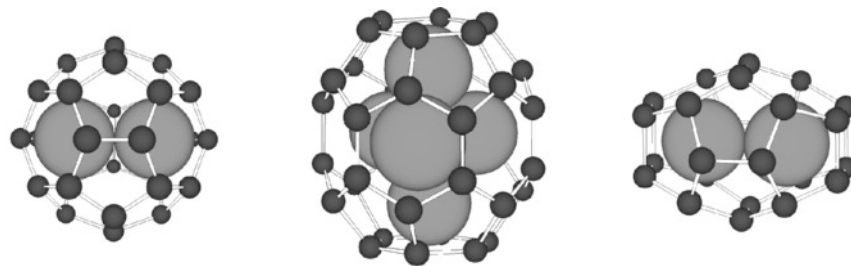


図8 クリプトンハイドレートのラマンスペクトルの圧力依存性。“▽”はクリプトンハイドレートの信号を示す。太い矢印は KH-II (sI) で消失している  $130\text{ cm}^{-1}$  のピーク位置を示す。



(a) 2重占有Lケージ(sII) (b) 5重占有LLケージ(sH) (c) 2重占有M2ケージ(sT)

図9 アルゴンハイドレートにおけるゲストアルゴンのケージ占有状態。宿主水ケージ中のボールはアルゴン原子を表す。

クリプトンハイドレートの1.89 GPa, 3.36 GPaのラマンスペクトルは周辺の水の信号を差し引いてある)。なお、ガスハイドレート構造同定の可能性を探るために、 $30\text{ cm}^{-1}$ の低波数領域まで測定している。一般に氷の格子振動領域のラマンスペクトルは、 $100\text{ cm}^{-1}$ 以下は横音響的な水分子の振動、 $100\sim 220\text{ cm}^{-1}$ は圧力依存性の大きい水分子間のO-O振動を示すことが分かっている<sup>33)</sup>。このことからガスハイドレートで観測されている $200\sim 250\text{ cm}^{-1}$ に出現する強度の強いピークは、ガスハイドレートの特徴付ける水分子間のO-O振動と考えられている。

まず、図6で示されている結晶構造を基に、得られたラマンスペクトルから結晶構造を同定することができるか判断してみよう。図7に示したアルゴンハイドレートのAH-I (sII), AH-II (sH), AH-III (sT)を見ると、これらラマンスペクトルは非常に類似しており、sII, sH, sTの区別は簡単にできないことが分かる。また、図8に示すクリプトンハイドレートのKH-I (sII), KH-III (sH?), KH-III' (sH?)のラマンスペクトルも同様である(Desgreniers et al.<sup>25)</sup>は、KH-III, KH-III'の領域の構造をsHと明言してはいないが、我々のラマンスペクトルから積極的にsHを否定する結果も得られていないので、ここではKH-III, KH-III'をsHとして取り扱う)。これに対し、図8のKH-II (sI)の格子振動ラマンスペクトルは、矢印の $130\text{ cm}^{-1}$ 付近に信号が現れていないため、sII, sH, sTと明確に区別することができる。また、図7のAH-IV (sO)と図8のKH-IV (sO)のスペクトルも、 $100\text{ cm}^{-1}$ あたりのスペクトルと $200\sim 250\text{ cm}^{-1}$ で現れるO-O振動の周波数シフトの値に明らかな変化が見られるため、ラマンスペクトルからsOの判別ができることが分かった。なお、図7, 1.40 GPaのスペクトルはアルゴンハイドレートが水とアルゴンガスに分解したために何の信号も観測されていない。

アルゴンハイドレートのゲスト分子占有性に関しては、Manakov et al.<sup>7,9)</sup>によって図9(a)のようにsIIのL

ケージに2個包接されている可能性が示されている。Kuhs et al.<sup>5,10)</sup>の中性子回折実験は、窒素ハイドレートのNH-I (sII)においてアルゴン原子よりも大きい窒素分子がLケージに2個包接されていることを示している。このことから、アルゴンハイドレートsIIにおいて2個のアルゴン原子がLケージに包接されている可能性は極めて高い。Lケージに2つのアルゴン原子が内包された場合、内包アルゴン原子間のAr-Ar振動が $145\text{ cm}^{-1}$ に現れることがItoh et al.<sup>6)</sup>によって理論的に予測されている。さらに、アルゴンハイドレートでは図9(b), (c)のようにAH-II (sH)のLLケージに5個、AH-III (sT)のM2ケージに2個のアルゴン原子が包接されていることが報告されている<sup>7-9,11)</sup>。しかし、本実験で得られたsII, sH, sTのアルゴンハイドレート、クリプトンハイドレートのラマンスペクトルは多少の強度の違いこそあるが、ほとんど同一と見なせることから、多重占有したゲストの存在を示すAr-Ar振動またはKr-Kr振動は残念ながら観測されていない。

次に、アルゴンハイドレートとクリプトンハイドレートの格子振動領域のラマン周波数シフトの圧力依存性を図10, 図11に示す。 $100\text{ cm}^{-1}$ 以下の横音響的な水分子の振動は圧力にほとんど依存せず、ガスハイドレートの特徴付ける $200\sim 250\text{ cm}^{-1}$ のO-O振動は正の圧力依存性を示していることが分かる。 $200\sim 250\text{ cm}^{-1}$ のO-O振動モードに注目すると、アルゴンハイドレートとクリプトンハイドレートともにsOへの転移に際して、低波数側へ大きな周波数変化を示す。 $200\sim 250\text{ cm}^{-1}$ のO-O振動は基本的に水素結合の方向に振動するモードと考えられ、このような振動は圧縮(加圧)によって水素結合距離が短くなると敏感に周波数が変化し、すなわち大きな圧力依存性を持つモードである。このことから、O-O振動の低波数側への大きなとびは、相転移によって水分子間の距離が伸びたことを示すと考えられる。これは籠状構造が高圧力で破綻をきたし、宿主水ケージを持たない“filled ice”構造へ転移したことによって大きく

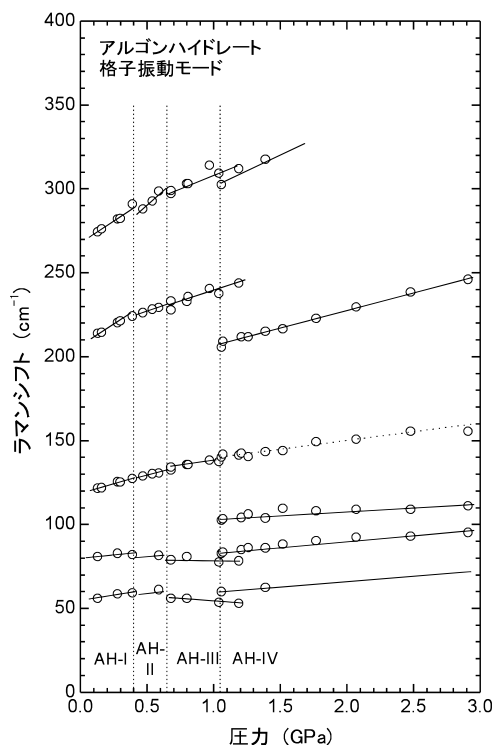


図10 アルゴンハイドレートのラマン周波数シフトの圧力依存性。縦の点線は相転移点圧力を示す。強度の弱いピークは、点線で示した。

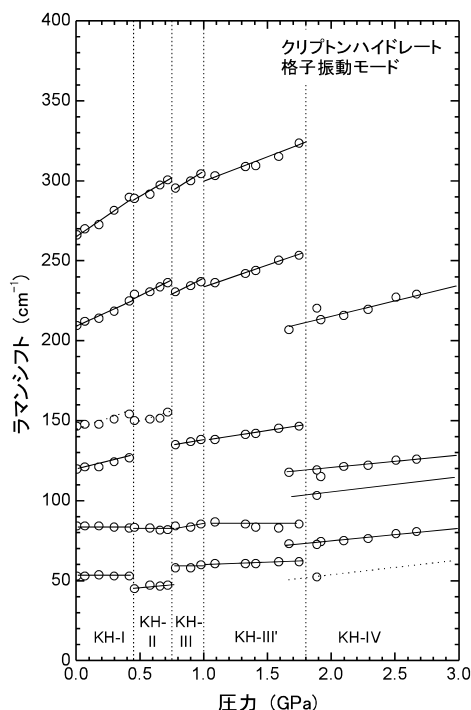


図11 クリプトンハイドレートのラマン周波数シフトの圧力依存性。縦の点線は相転移点圧力を示す。強度の弱いピークは、点線で示した。

水素結合距離が変化したためと考えられる。

クリプトンハイドレートに関しては、X線回折実験<sup>25)</sup>で確認されていない変化が顕微鏡観察によって1.0 GPa (KH-III-KH-III')で見出されている。この圧力でラマン周波数シフトは若干の変化を示すが基本的なスペクトルの構造は変わっていない。考えられる可能性として、①sTなどの他のクラスレート構造への転移、②sHを維持したままゲスト分子の占有性が変化(例えばLLケージを占有するクリプトン原子数が増加)、③全く未知の構造へ転移、などが考えられるが、X線回折実験の結果を尊重すると、②のケージ占有性の変化と考えるのが妥当であろう。

#### 4.2 窒素ハイドレートのラマン散乱<sup>12)</sup>

窒素ハイドレートは、アルゴンハイドレート、クリプトンハイドレートとは異なり、ゲスト窒素分子の振動を観測することができるため、ゲスト分子のケージ占有性を反映したN-N伸縮振動スペクトルを得ることができる。図12に窒素ハイドレートの(a)格子振動領域、(b)N-N伸縮振動領域のラマンスペクトルの圧力依存性を示す。窒素ハイドレートの(a)格子振動領域のラマンスペクトルに関しては、ケージ内窒素分子の回転ラマンスペクトルの影響かバックグラウンドが大きく裾を引き、200  $\text{cm}^{-1}$ 以下の低波数領域の微細な構造を得ることはできなかった。また、顕微鏡で確認されたNH-I (sII) からNH-I' (sII), NH-II (sH)への転移点において、観測できた200~250  $\text{cm}^{-1}$ のガスハイドレート特有のO-O振動モードのラマンスペクトルに目立った変化は見られない。また、図13の(a)格子振動領域のラマン周波数シフトの圧力依存性においても、NH-I' (sII) からNH-II (sH)への転移点で若干の低波数側へのとびが確認できているのみである。しかし、NH-III (sO)へ転移すると、ガスハイドレート特有のO-O振動モードのスペクトルは消失し、周辺の氷[VI相(1.48 GPa), VII相(2.45 GPa)]のスペクトルのみが観測され、一見窒素ハイドレートが分解したような変化を示す。このスペクトルの変化が分解によるものでないことについては後述する。

NH-I (sII) からNH-I' (sII), NH-II (sH)への転移点で、格子振動スペクトルから相転移と判断できる明確な変化が確認できなかったのに対し、ゲスト窒素分子の(b)N-N伸縮振動スペクトルは、各相転移点で明瞭な変化を示す。自由な窒素分子は1本のラマンピークしか示さないため、ピークの本数およびスペクトルの形の変化は窒素分子の環境の変化を敏感に表す。顕微鏡観察によって見出されたNH-I (sII) からNH-I' (sII)への変化は、中性子回折実験<sup>11)</sup>では確認されていないが、この

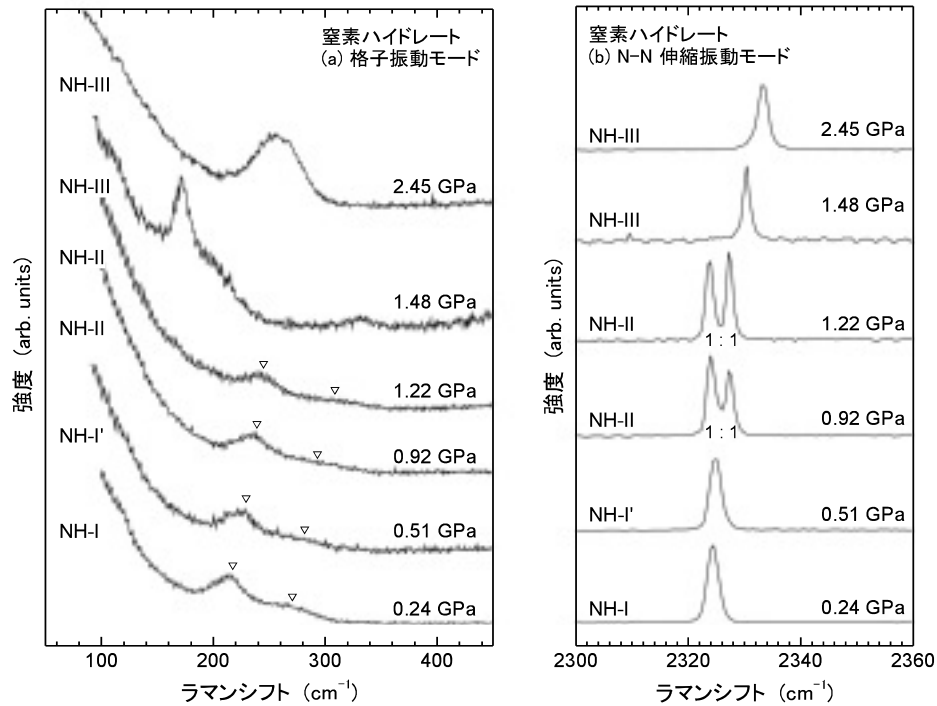


図12 窒素ハイドレートのラマンスペクトルの圧力依存性。(a)の“▽”は窒素ハイドレートからの信号を示す。(b)N-N伸縮振動モードの0.92, 1.22 GPaの高波数側のピークは、NH-II (sH)を構成する1つの大きなLLケージ中の、低波数側は5つのS1, S2小ケージ中のゲスト窒素分子からの信号にそれぞれ対応し、スペクトルの下にはピークの積分強度比を示した。

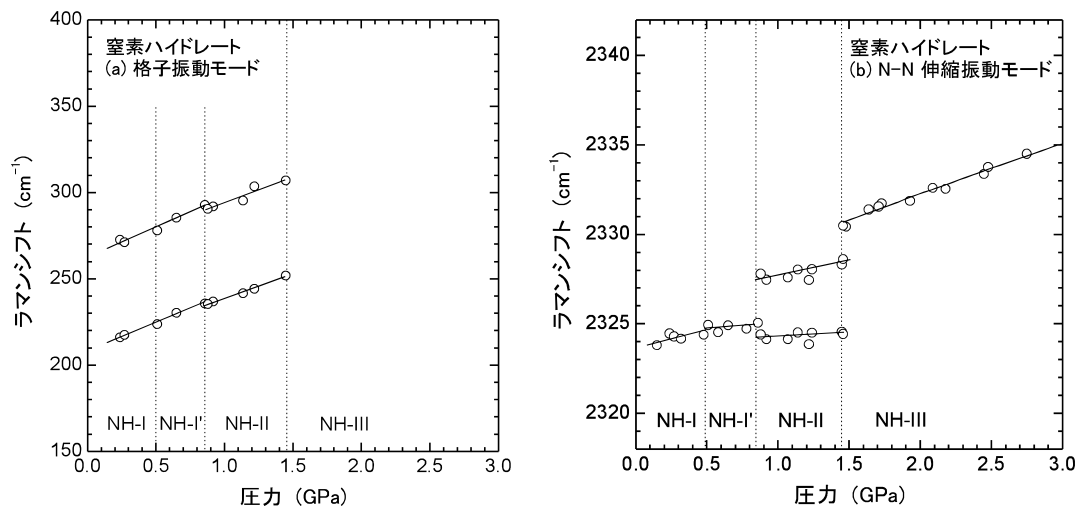


図13 窒素ハイドレートのラマン周波数シフトの圧力依存性。縦の点線は相転移点圧力を示す。

圧力領域でN-N伸縮振動スペクトルは非常に複雑な様相を示す。図12(b)において、若干ブロードなNH-I (sII)のN-N伸縮振動スペクトルは一見何の変化も示さない。しかし、図13(b)のラマン周波数シフトの圧力依存性を見ると0.5 GPaで圧力勾配が小さくなっていることが分かる。この圧力領域で宿主水ケージのO-O振動モードのラマン周波数シフトの圧力依存性に大きな変化が見られないことから、結晶構造には大きな変化がない

ことが理解できる。つまり、宿主水ケージに包接されたゲスト窒素分子に何らかの変化が起こった可能性が高い。Kuks et al.<sup>5,10)</sup>は中性子回折実験より、NH-I (sII)のLケージの一部を窒素分子が2重占有していること、さらに加圧によってこの2重占有されたLケージ数が増加することを見出している。すなわち、0.5 GPaでの圧力勾配の変化は、2重占有されたLケージ数の増加が飽和したことに起因すると考えられる。なお、Loveday

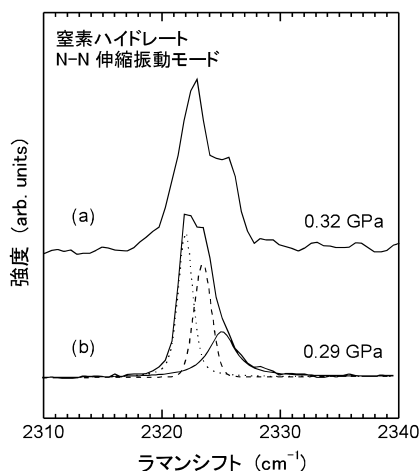


図 14 NH-I (sII) におけるゲスト窒素分子の振動スペクトル。(b)では、点線、破線、細線によって3つのピークに分離できる様子を示してある。

et al.<sup>11)</sup>によると NH-I の圧力領域では、sII とともに sI が共存することが報告されているが、我々は常に1個の単結晶を作製しているため、おそらくこのような共存状態は起こっていない。さらに、NH-I (sII) における窒素分子のスペクトルを詳細に調べたところ、NH-I (sII) 単結晶を作製する若干の温度環境の違いによって、図 14 に示すように様々なスペクトルが得られることが分かった。これらスペクトルは基本的に3つのピークに分離することができる [図 14 (b)]。Klaveren et al.<sup>34)</sup> による L ケージ 2 重占有を仮定して計算した sII 窒素ハイドレートの N-N 伸縮振動スペクトル ( $a = 17 \text{ \AA}$ ,  $T = 273 \text{ K}$ ) は、1 重占有 L ケージ ( $2330.0 \text{ cm}^{-1}$ )、2 重占有 L ケージ ( $2332.5 \text{ cm}^{-1}$ )、1 重占有 S 1 ケージ ( $2335 \text{ cm}^{-1}$ ) からの3つのピークの出現を予測しており、これは我々の実験結果とよく対応している。彼らの結果を基に考えると、図 14 (b) の3つのピークは低周波数側から1重占有 L ケージ、2重占有 L ケージ、1重占有 S 1 ケージからの信号であると推察できる。なお、図 12 (b) の NH-I (sII) の若干ブロードな信号は、1重占有 L ケージと1重占有 S 1 ケージからの2本のスペクトルが重なった結果と考えられ、L ケージはほとんど2重占有していない状態とみなせる。このように考えると、加圧によって窒素分子の L ケージ占有数が増加すれば、もっとも低波数側の信号の強度が小さくなり、真ん中の2重占有 L ケージからの信号が強くなるため、NH-I (sII) において見かけ上 N-N 伸縮振動スペクトルが大きめの圧力依存性を示すことが理解できる。このように、NH-I (sII) では L ケージに窒素分子が1個および2個包接された2つの状態が混在している相と考えられるため、多様なゲスト窒素分子

スペクトルが観測されるが、0.5 GPa を超えて NH-I' (sII) になると常に1本のブロードなスペクトルになる。上述の考察から、この結果は0.5 GPa で窒素分子の L ケージ占有状態がほとんど2重占有状態へ移行したことによると考えられ、顕微鏡で観測された斑点は、L ケージの2重占有化によって余った水と窒素ハイドレートの界面による光の屈折によって観測されたものと理解できる。

0.85 GPa の NH-I' (sII) から NH-II (sH) への相転移で、図 12 (b) のように窒素分子 N-N 伸縮振動スペクトルは強度のほぼ等しい2本のピークに分離する。この相転移で、図 13 (a) の O-O 振動スペクトルに大きな周波数の変動がないことから、宿主水ケージの水分子間の距離はほとんど変わっていないと思われる。また、sH が S 1, S 2, LL ケージ各々3個、2個、1個でユニットセルを形成していることを考えると、NH-I' (sII) で観測される振動数に近い低波数側の信号が S 1, S 2 の小ケージに包接された窒素分子、高波数側の信号が LL ケージに包接された窒素分子からのラマンスペクトルである可能性が高い。また、図 15 のように sH のユニットセルに、大きさのほぼ等しい S 1, S 2 小ケージ群に  $3+2=5$  個、LL ケージに5個メタン分子が内包されることを仮定し、N-N 対称伸縮振動モードのラマン散乱強度が単位体積中の窒素分子数に比例することを考慮すると、ラマンスペクトルは強度比  $I_{S1+S2} : I_{LL} = 1 : 1 (= 5 : 5)$  の2つのピークが観測されることが推測できる。これは実験事実とよく合っていることから、NH-II (sH) において LL ケージに窒素分子が5個入っている可能性は非常に高いと考えられる。

2本に分離した窒素分子の N-N 伸縮振動は1.45 GPa の NH-III への転移で再び1本のピークになり、測定を行った6 GPa の圧力までスペクトルに変化は見られなかった。なお、Hinsberg et al.<sup>35)</sup> のラマン散乱測定では NH-II は1.8 GPa の圧力まで存在しているが、彼らの実験は我々の実験と異なる窒素ハイドレート-液体窒素の2相共存状態での実験である。また、Loveday et al.<sup>11)</sup> の X 線および中性子回折実験では、1.3~1.6 GPa の領域で sT を見出しているが、我々の実験からはこの転移を見出すことはできなかった。このような差異は、窒素ハイドレート周辺的环境 (平衡状態) の違いに起因すると考えられる。窒素は2.5 GPa までは液体であり、NH-III で観測されている N-N 伸縮振動の周波数シフトがほとんど液体窒素の信号と一致すること、NH-III でガスハイドレート特有の O-O 振動が観測されていないことを考慮すると、1.45 GPa で窒素ハイドレートが氷-

構造H型(sH)ユニットセル中のゲスト窒素分子

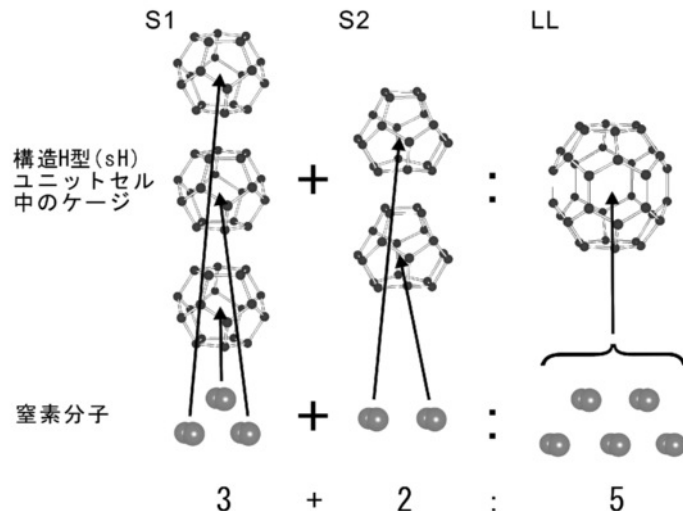


図 15 窒素ハイドレート NH-II (sH) におけるゲスト窒素分子のケージ占有性.

VI相と液体窒素に分解した可能性も考えられる。しかし、液体窒素は 2.5 GPa で固体  $\beta$ -N<sub>2</sub> へ相転移すると、N-N 伸縮振動は約 2 cm<sup>-1</sup> 高波数側へシフトし、更に 4.6 GPa で固体  $\delta$ -N<sub>2</sub> へ転移すると 2 本のピーク (2339.5, 2345.5 cm<sup>-1</sup>) に分裂する<sup>36,37</sup>。NH-III で観測される 1 本の N-N 伸縮振動は 4.6 GPa よりさらに高压の 6 GPa まで存在することが確認できていることから、NH-III は明らかにガスハイドレートであり、1 本の N-N 伸縮振動は NH-III が 1 種の窒素サイトしか持たない sO であることを裏付けている。しかし、何故アルゴンハイドレート、クリプトンハイドレートの sO と異なり、ガスハイドレート特有の O-O 振動スペクトルが観測されないのかは依然謎のままである。

#### 4.3 メタンハイドレート<sup>22,23,38-40</sup>

最後に、ガスハイドレートとして最も有名なメタンハイドレートについて説明しよう。メタンハイドレートの圧力誘起相転移は MH-sI (sI) から、約 0.9 GPa, 1.9 GPa で MH-II (sH), MH-III (sO) へ転移する。3.3 節の顕微鏡観察ではこれら以外に約 1.3 GPa で結晶に斑点が現れる変化を見出している。図 16 にメタンハイドレートの(a)格子振動領域、(b)C-H 対称伸縮振動領域のラマンスペクトルの圧力依存性を示す。MH-sI (sI) の格子振動スペクトルはクリプトンハイドレートの KH-II (sI) とほとんど同じスペクトルの形をしており、sI を特徴付ける 130 cm<sup>-1</sup> の信号の消失が起こっている。言い換えると、この結果は KH-II が sI であることを支持している。また、MH-II (sH), MH-II' (sH) のスペクトルは AH-II (sH), KH-III (sH?) と類似しており、格子振動スペクトルは各ガスハイドレート間で概ね整合性が取れた結果

になっている。しかし、図 17 での比較から分かるように、低波数側によく注意してみると、MH-sI (sI) の最も低波数側の 50 cm<sup>-1</sup> あたりに現れるピークの周波数は対応する KH-II (sI) のピークより 8 cm<sup>-1</sup> ほど高い。また、図 18 (a)に示したメタンハイドレートの格子振動のラマン周波数シフトの圧力依存性を見ると、50 cm<sup>-1</sup> のピークは明らかな正の圧力依存性を示している。この領域のホスト水分子の横音響的な振動モードは圧力にほとんど依存しないことから、MH-sI (sI) の 50 cm<sup>-1</sup> のピークはこれとは異なったケージの圧縮に敏感なモードであることが推察される。Tse et al.<sup>41)</sup>, Baumert et al.<sup>42)</sup> の分子動力学計算によると、MH-sI (sI) における内包メタン分子の振動ピーク (Rattling mode) は、S ケージに対して 70 cm<sup>-1</sup>, M ケージに対しては 52 cm<sup>-1</sup>, 32 cm<sup>-1</sup> に現れることが予測されている。ラマンスペクトルで観測されている 50 cm<sup>-1</sup> の信号が内包ゲストメタン分子の振動のひとつであれば、圧縮によるケージの収縮がゲストメタン分子の振動に直接影響を与えるため、正の圧力依存性の原因は容易に理解できる。しかしながら、低波数領域の水分子ネットワークのラマンスペクトルは非常に複雑であるので、これを明らかにするためにはさらに詳細な実験および検討が必要である。

MH-III (sO) になると窒素ハイドレートの NH-III (sO) 同様、アルゴンハイドレート、クリプトンハイドレートで確認された sO 特有の O-O 振動スペクトルは消失し、図 16 (a)のように周辺の氷 [VI相 (1.83 GPa)] のスペクトルのみ観測される。最近の Iitaka<sup>43)</sup> の第一原理分子動力学計算によると、室温下で観測困難であるこれらの信号は、30 K の低温下では出現することを予測し

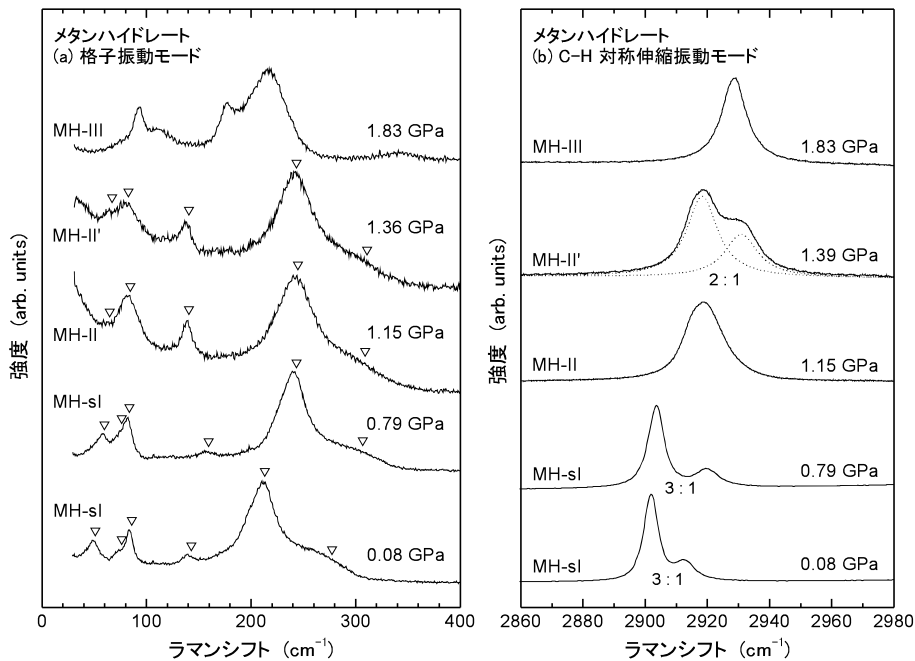


図 16 メタンハイドレートのラマンスpekトルの圧力依存性。(a)の“▽”はメタンハイドレートからの信号を示す。(b)1.39 GPaのMH-II'では、スプリットしたspekトルを2本のピークに分離して点線で示してある。高波数側のピークは、MH-II' (sH)を構成する1つの大きなLLケージ中の、低波数側は5つのS1, S2小ケージ中のゲストメタン分子のC-H対称伸縮振動モードにそれぞれ対応する。MH-sI, MH-II'のspekトルの下には2つのピークの積分強度比を示した。

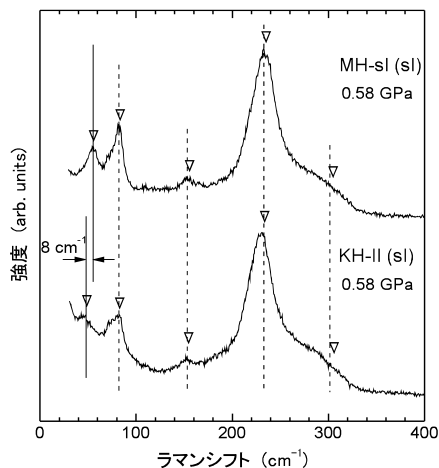


図 17 メタンハイドレート MH-sI (sI) とクリプトンハイドレート KH-II (sI) の格子振動spekトルの比較。50 cm⁻¹ 付近のピークを除き、よく一致している。

ている。

次に、ゲストメタン分子のラマンスpekトルに注目しよう。窒素ハイドレート同様にメタン分子の振動spekトルはゲストメタン分子の周辺の環境であるホスト水ケージの情報およびゲスト分子の占有性を反映している。図 16 (b)のゲストメタン分子のC-H対称伸縮振動spekトルの圧力依存性を見ると、MH-sI (sI) では2本のピークが観測されている。自由なメタン分子のC-H対

称伸縮振動は1つのピークなので、この2本のピークは2905 cm⁻¹に現れる低波数側のピークがM1ケージ、2915 cm⁻¹がS1ケージに内包されたメタン分子の信号と解釈されている<sup>44)</sup>。また、図 16 (b)から、これら2つのピークの積分強度比はMH-sI (sI)の全ての存在圧力領域においてほとんど $I_{M1} : I_{S1} = 3 : 1$ になっていることが分かる<sup>38,45)</sup>。図 19 (a)に示すように、M1ケージ6個、S1ケージ2個によってユニットセルが形成されているsIのM1, S1各ケージにメタン分子が1個ずつ均一に包接されているとことを仮定すると、予測されるラマンスpekトルの強度比は $I_{M1} : I_{S1} = 3 : 1 (= 6 : 2)$ になり、上記実験結果とまったく矛盾しない。

0.9 GPaでMH-II (sH)へ転移すると図 16 (b)のC-H対称伸縮振動モードは1本のブロードなspekトルになり、さらに1.3 GPaのMH-II'になると2本のピークに分裂する。実験当初は2本のピークの間隔が加圧とともに大きくなるために分裂しているように見えていたが、MH-II (sH)単結晶の顕微鏡観察および詳細なラマン散乱spekトルの測定から、これは転移に伴う変化であると結論した。なお、この転移は可逆で約0.2 GPaの圧力ヒステリシスを持つため1次の転移である。しかし、3.3節の顕微鏡観察でも説明しているようにMH-II'への転移は結晶の外形をほとんど変えていないこと、X線および中性子回折実験<sup>11,14-16,26,27)</sup>では転移を確認して

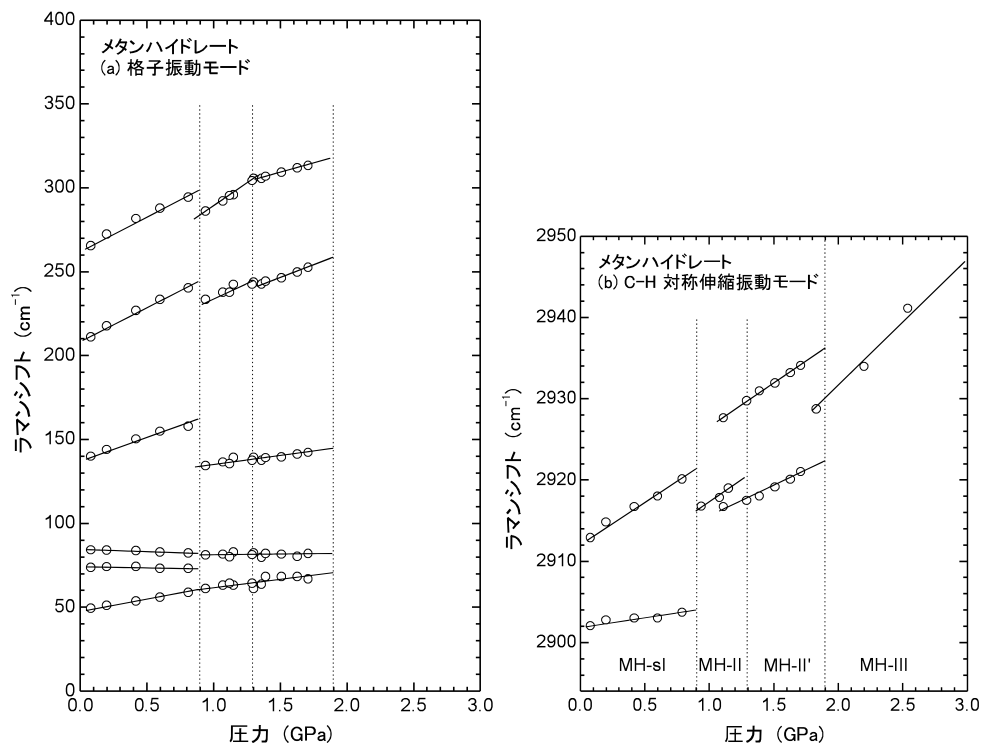


図 18 メタンハイドレートのラマン周波数シフトの圧力依存性。縦の点線は相転移点圧力を示す。

いないことから、結晶構造の変化を伴わない転移であることが推察される。Loveday et al.<sup>11)</sup> は X 線および中性子回折実験から、MH-II は LL ケージにメタン分子が 5 個包接された sH であることを報告している。MH-II' を sH と仮定して考えると、MH-II' において現れる低波数側の  $2918\text{ cm}^{-1}$  あたりのピークは MH-sI の S 1 ケージに包接されたメタン分子の信号と周波数が近いことから、sH の S 1, S 2 小ケージに包接されたメタン分子の信号と考えられ、また高波数側の  $2930\text{ cm}^{-1}$  あたりのピークは LL ケージに多重占有したメタン分子の信号である可能性が高い。Loveday et al.<sup>11)</sup> の結果をもとに S 1, S 2 ケージに各 1 個、LL ケージに 5 個のメタン分子が包接されていることを仮定すると、ユニットセルには大きさのほぼ等しい S 1, S 2 小ケージが  $3 + 2 = 5$  個、LL ケージに 5 個メタン分子が存在することになるので、推測されるラマンスペクトルは強度比  $I_{S1+S2} : I_{LL} = 1 : 1$  の 2 つのピークが観測されることになる。実際このようなスペクトルが図 12 (b) の窒素ハイドレートの NH-II (sH) で観測されている。しかし、MH-II' での積分強度比は  $I_{S1+S2} : I_{LL} = 2 : 1$  であり、このことから想定される LL ケージ中のメタン分子数は、図 19 (b) に示したように平均で 2.5 個、つまり 2 ~ 3 個と考えられる。また、MH-II において観測されている 1 本のブロードな信号は、S 1, S 2, LL ケージに各 1 個程度のメタン分子

が入った状態のスペクトルであることが予想される。つまり、MH-II から MH-II' への転移は sH の LL ケージのメタン分子の占有数が 1 個程度から 2 ~ 3 個の状態へ突然変化することによって起こったものと考えられる。また、このような転移は、顕微鏡観察で確認されている六方晶系の六角柱の外形を維持したまま結晶内部に斑点が現れる現象と矛盾しない。しかし、構造解析の結果は LL ケージに 5 個のゲストメタン分子を想定して得られたものであり、ラマンスペクトルによる結果は、これに再考を促すものである。

1.9 GPa で MH-III (sO) へ転移すると図 16 (b) の C-H 対称伸縮振動モードは 1 本のシャープなピークになる。MH-III においてガスハイドレート特有の格子振動モードが観測されていないことと、ゲストメタン分子のスペクトルが固体メタン (プラスチック相) のスペクトルと明確な差が無いことから、一見メタンハイドレートが固体メタンと氷-VI 相に分解したように見える。しかしながら、X 線および中性子回折実験は、sO “filled ice” への転移を明確に示している。アルゴンハイドレートとクリプトンハイドレートで観測される sO 特有のスペクトルが、何故窒素ハイドレート、メタンハイドレートで観測されないのかは依然明確な答えは出ていないが、これを明らかにするために、今後 Iitaka<sup>43)</sup> の予測に従い、低温下のラマンスペクトルを調べる必要がある。なお、MH-

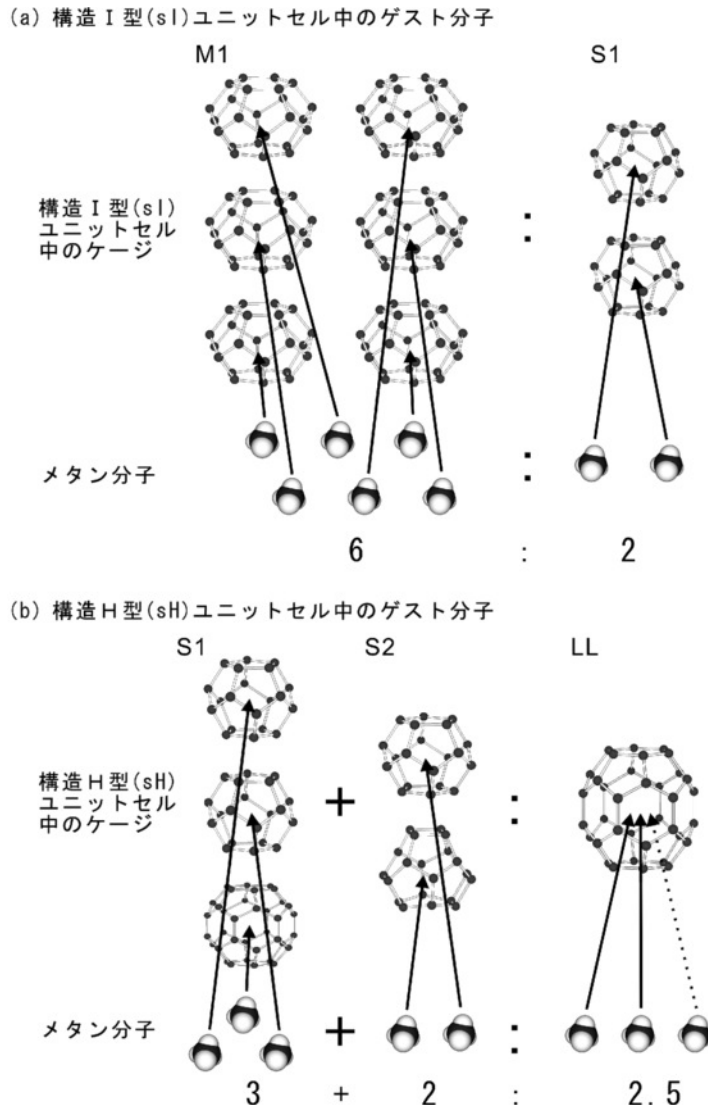


図 19 メタンハイドレート(a)MH-sI (sI), (b)MH-II' (sH) におけるゲストメタン分子のケージ占有性.

III (sO) は 40 GPa の超高压力まで存在することが Hirai et al.<sup>28,29)</sup> の X 線回折実験により示されており, 土星最大の衛星タイタンの厚いメタンガス大気存在理由の証拠として注目されている. また, 超高压力下の MH-III (sO) の安定性に関しては第一原理計算によっても詳細に調べられている<sup>46,47)</sup>.

## 5. 最後に

本稿では, アルゴンハイドレート, クリプトンハイドレート, 窒素ハイドレート, メタンハイドレート単結晶の超高压力下顕微鏡観察およびその場ラマン散乱測定によるガスハイドレートの圧力誘起相転移, ゲスト分子のケージ占有性の研究成果について簡単に説明を行った. 得られた結果を以下に簡潔にまとめる.

- ① 顕微鏡観察およびその場ラマン散乱測定は, ゲスト分子のケージ占有性に係わる転移 (変化) の観測に有効である.
- ② 低波数ラマンスペクトルを観測できる場合, そのスペクトルから sI, sO の判別は可能.
- ③ MH-sI (sI) の格子振動スペクトルは  $50 \text{ cm}^{-1}$  のピークを除き KH-II (sI) のスペクトルと一致している. また, MH-sI (sI) の  $50 \text{ cm}^{-1}$  のピークは明らかに正の圧力依存性を示し, ホスト水ケージの信号とは異なる性質を持つ. (内包メタン分子の振動の可能性)
- ④ 窒素ハイドレート, メタンハイドレートの sO “filled ice” ではホスト水ケージのラマンスペクトルを観測できない.
- ⑤ ゲスト分子の振動スペクトルから, 窒素ハイド

レートでは sII の L ケージにおいて 2 重占有が, sH の LL ケージにおいて 5 重占有が確認できた。メタンハイドレートでは, sH において X 線および中性子構造解析結果の LL ケージに 5 個のメタン分子という提案に対して, ここでは 2~3 個が占有されていることを示した。

ここで, ④の窒素ハイドレート, メタンハイドレートで何故ガスハイドレートのスペクトルが観測されないのか, 相転移圧力が実験によって異なるのは何故か, MH-II は本当に sH なのか等, 不明な点もまだまだ尽きないのが現状である。複雑な実験結果を生み出しているのはおそらく生成したガスハイドレートの環境(平衡条件)にあるのではないかと考える。本研究は複雑なガスハイドレート周辺の環境を作らないように, 全ての実験は 1 個のガスハイドレート単結晶を水または高圧水との 2 相共存で行っており, この環境の中では実験の再現性は極めて高い。そういった意味で, ガスハイドレートの高圧研究において普遍性のある結果を見出すためには, ガスハイドレートの環境を緻密に制御しながら実験を行う必要がある, これが今後の高圧ガスハイドレート研究の鍵になっているのではないだろうか。

## 参考文献

- 1) E. D. Sloan Jr., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
- 2) E. D. Sloan Jr., *Nature* **426** (2003) p.353.
- 3) 内田努, 日本エネルギー学会誌 **76** (1997) p.362.
- 4) 清水宏晏, 高圧力の科学と技術 **12** (2002) p.3.
- 5) W. F. Kuhs et al., *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **29** (1997) p.65.
- 6) H. Itoh et al., *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.9414.
- 7) A. Y. Manakov et al., *Doklady Phys. Chem.* **378** (2001) p.148.
- 8) A. V. Kurnosov et al., *Doklady Phys. Chem.* **381** (2001) p.303.
- 9) H. Hirai et al., *Proc. Jpn. Acad. B* **78** (2002) p.39.
- 10) B. Chazallon and W. F. Kuhs, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) p.308.
- 11) J. S. Loveday et al., *Can. J. Phys.* **81** (2003) p.539.
- 12) S. Sasaki et al., *J. Chem. Phys.* **118** (2003) p.7892.
- 13) G. A. Jeffrey, *Inclusion Compounds*, Vol. 1, eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNichol, Acad. Press, 1984, p.135.
- 14) J. S. Loveday et al., *Nature* **410** (2001) p.661.
- 15) J. S. Loveday et al., *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) p.215501.
- 16) J. S. Loveday et al., *Chem. Phys. Lett.* **350** (2001) p.459.
- 17) A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55** (1983) p.65.
- 18) G. J. Piermarini et al., *J. Appl. Phys.* **46** (1975) p.2774.
- 19) H. K. Mao et al., *J. Appl. Phys.* **49** (1978) p.3276.
- 20) H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell, *J. Geophys. Res.* **91** (1986) p.4673.
- 21) C. S. Zha, H. K. Mao, and R. J. Hemley, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97** (2000) p.13494.
- 22) T. Kumazaki et al., *Chem. Phys. Lett.* **388** (2004) p.18.
- 23) 清水宏晏, 佐々木重雄, 応用物理 **73** (2004) p.943.
- 24) Y. A. Dyadin et al., *Mendeleev Commun.* (1997) p.34.
- 25) S. Desgreniers et al.: *SMEC* (March 24-28, 2003, Florida).
- 26) H. Hirai et al., *Chem. Phys. Lett.* **325** (2000) p.490.
- 27) H. Hirai et al., *Proc. Jpn. Acad.* **78B** (2002) p.39.
- 28) H. Hirai et al., *Phys. Rev. B* **68** (2003) p.172102.
- 29) H. Hirai et al., *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) p.1555.
- 30) K. A. Lokshin et al., *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) p.125503.
- 31) H. Shimizu et al., *Chem. Phys. Lett.* **368** (2003) p.132.
- 32) 堀信介 他, 第 44 回高圧討論会予稿集, **2 A 03** (2003) p.117.
- 33) B. M. Sukarova et al., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** (1984) p.5833.
- 34) E. P. van Klaveren et al., *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.10500.
- 35) M. G. E. Hinsberg et al., *J. Chem. Phys.* **99** (1993) p.752.
- 36) H. Hellwig et al., *J. Chem. Phys.* **115** (2001) p.10876.
- 37) M. D. McCluskey and K. K. Zhuravlev, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) p.1607.
- 38) H. Shimizu et al., *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) p.30.
- 39) H. Shimizu et al., *Phys. Rev. B* **65** (2002) p.212102.
- 40) 佐々木重雄 他, 高圧力の科学と技術 **12** (2002) p.16.
- 41) J. S. Tse et al., *J. Chem. Phys.* **81** (1984) p.6146.

- 42) J. Baumert et al., *Phys. Rev. B* **68** (2003) p.174301.  
43) 飯高敏晃, 高圧力の科学と技術 **13** (2003) p.244.  
44) A. K. Sum et al., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) p.7371.  
45) S. Nakano et al., *J. Chem. Eng. Data* **44** (1999) p.254.

- 46) T. Iitaka and T. Ebisuzaki, *Phys. Rev. B* **68** (2003) p.172105.  
47) T. Ikeda and K. Terakura, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) p.6784.

(2006年1月10日 改訂受付)

---

### Microscopic observation and in-situ Raman scattering studies on high-pressure phase transformations and cage occupancy of gas hydrates

Shigeo Sasaki  
Gifu University

Hiroyasu Shimizu  
Gifu University

abstract:

Microscopic observation and in-situ Raman scattering studies on high-pressure phase transformations and cage occupancies of single-crystalline Ar, Kr, nitrogen, and methane hydrates were reviewed. In this article we explained the characteristics of these experimental methods for ascertaining high-pressure phase transformations and cage occupancy of guest molecules. We also discuss the results of the pressure-induced phase transformations and cage occupancy for gas hydrates.

### 佐々木重雄

〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1  
岐阜大学 工学部 機能材料工学科  
URL: <http://ssklabo.mast.gifu-u.ac.jp/>  
e-mail: [ssasaki@cc.gifu-u.ac.jp](mailto:ssasaki@cc.gifu-u.ac.jp)

### 清水宏晏

〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1  
岐阜大学 工学部 機能材料工学科  
URL: <http://ssklabo.mast.gifu-u.ac.jp/>  
e-mail: [shimizu@cc.gifu-u.ac.jp](mailto:shimizu@cc.gifu-u.ac.jp)