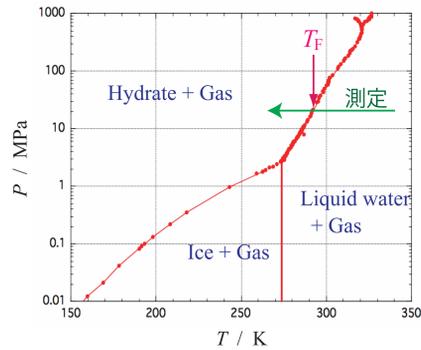


## 目的

気体高圧下の水において、クラスレートハイドレート生成領域で何が起きているのかを明らかにする



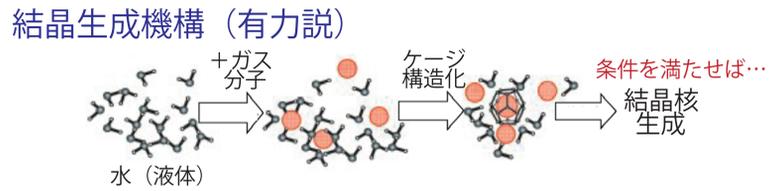
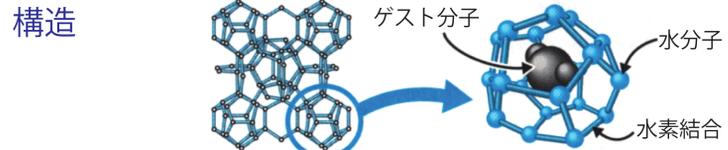
局所ケージ構造ができれば、水分子の運動は遅くなるはず

中性子準弾性散乱で水のダイナミクスを観測

$T_F$ : ハイドレート結晶生成温度

## クラスレートハイドレートとは？

- 興味**
- 天然メタンハイドレートのエネルギー資源として興味
  - 基礎科学的には、疎水性水和のモデル物質として興味



## 実験

**試料** 内径 14mm の円筒に厚さ 0.5mm の軽水 ( $H_2O$ ) を入れ、以下の条件下で測定

モル比で最大 2% 程度溶解。() 内は、ハイドレート生成温度  $T_F$

**気体高圧下** Ar 100 MPa (293K), Ar 50 MPa (287.5K),  $N_2$  100 MPa (292K)  
 $CO_2$  3.0 MPa (280K), Xe 14 MPa (311.5K), Xe 3 MPa (303K)

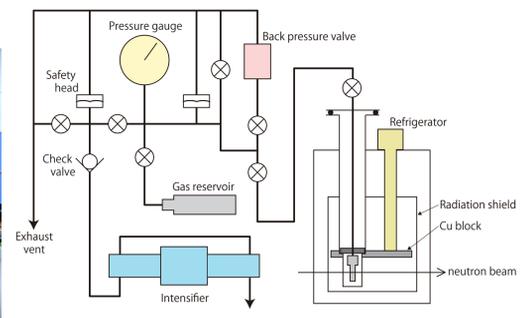
**液体高圧下**  $H_2O$  100 MPa

**温度** 323K (50°C) から 263K (-10°C) まで、冷却方向で水が氷に結晶化するまで測定

**測定装置** 物性研の高分解能パルス中性子分光器 AGNES

- 付属装置**
- 気体高圧システム (一昨年設置)
  - 液体高圧システム (昨年設置)
  - 希少ガス高圧システム (今年設置)

## 気体高圧システム

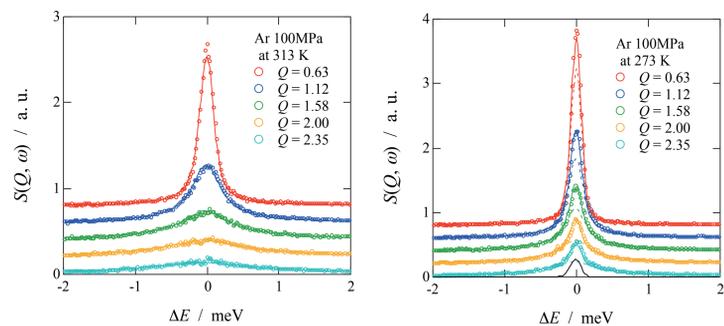


## 高圧セル



## 液体高圧システム

## 解析

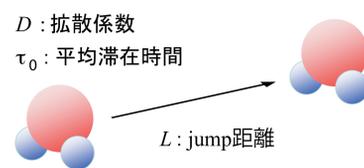


### 並進回転拡散

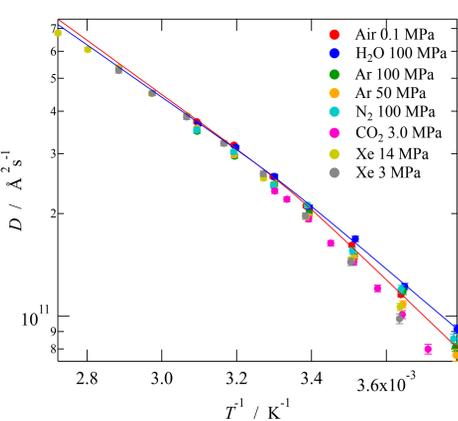
$$S(Q, \omega) = \Re \left\{ A_{\text{ela}} \exp\left(-\frac{Q^2 \langle u_{\text{ela}}^2 \rangle}{3}\right) \delta(\omega) + A_{\text{quasi}} \exp\left(-\frac{Q^2 \langle u_{\text{quasi}}^2 \rangle}{3}\right) \left[ j_0(Qa) \left( \frac{\Gamma_T}{\omega^2 + \Gamma_T^2} \right) + \sum_{l=1}^{l_{\text{max}}} (2l+1) j_l(Qa) \left( \frac{\Gamma_T + \frac{l(l+1)\Gamma_R}{2}}{\omega^2 + \left( \Gamma_T + \frac{l(l+1)\Gamma_R}{2} \right)^2} \right) \right] \right\}$$

### Jump Diffusion モデル

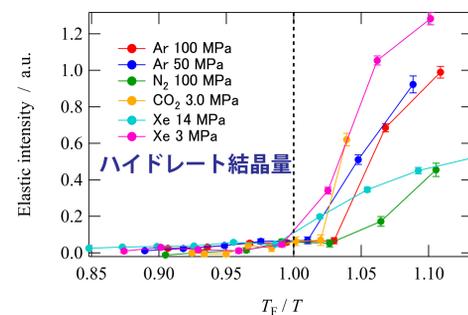
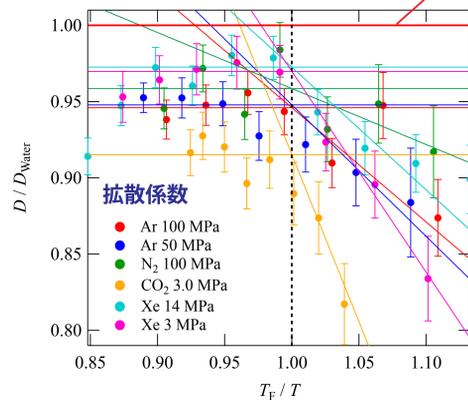
$$\Gamma_T = \frac{DQ^2}{1 + DQ^2\tau_0} \quad L = \sqrt{6D\tau_0}$$



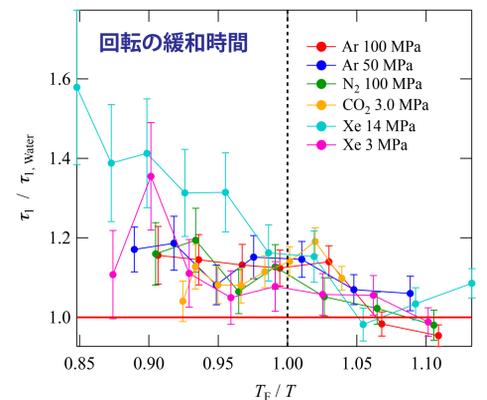
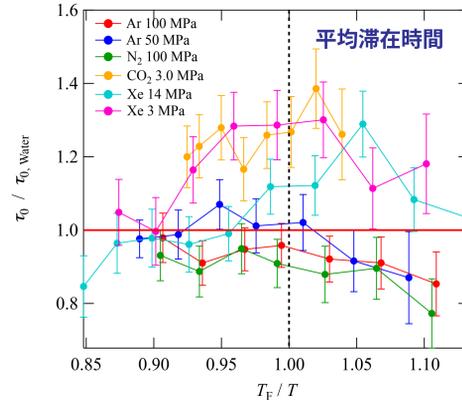
## 結果



気体が溶解することで  $D$  が減少  
 より詳細に比較するために  
 → (横軸を  $T_F$   
 縦軸を水の値で規格化)



### 水の拡散係数



- ① 拡散係数の傾きが、 $T_F$  以下で大きくなる。その大きさは、 $N_2 < Ar < Xe < CO_2$
- ② 平均滞在時間は、 $T_F$  での変化はあまり見られないが、全温度範囲を通じて、 $N_2 < Ar < (\text{pure water}) < Xe < CO_2$
- ③ 回転緩和時間は、気体の種類による差はあまり見られないが、一様に緩和時間が長くなっている

## まとめと考察

すべてのサンプル・温度で気体分子の効果が観測できた。また、 $T_F$  でダイナミクスが変化することがわかった。この変化について、2通りの可能性を考えている。

### 1. 結晶化による影響

$T_F$  以下の温度では、結晶生成が起きているためその結晶周辺では、水分子の運動は遅くなっていると考えられる。その影響で全体としても遅くなっている。図からも、結晶生成が多いサンプルほど拡散係数の傾きの変化が大きい。

### 2. 局所構造の変化

上で示したモデルでは、水溶液中で局所ケージ構造ができているとしたが、 $T_F$  以下で初めて局所ケージ構造ができると考えられる。より大きくて、ハイドレートができやすいゲスト分子で拡散係数の傾きの変化が大きい。