

水素ハイドレートの分子間相互作用と高圧安定性

Intramolecular interactions in hydrogen hydrate and its implication for their stabilities under high pressure

町田 真一 [1]; 平井 寿子 [2]; 八木 健彦 [3]

Shin-ichi Machida[1]; Hisako Hirai[2]; Takehiko Yagi[3]

[1] 筑波大・生命環境; [2] 筑波大 地球; [3] 東大・物性研

[1] Life and Environmental Sci., Tsukuba Univ; [2] Geoscience, Tsukuba Univ.; [3] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo

Filled ice タイプの水素ハイドレートは室温高圧下で生成し、2種類の filled ice 構造、filled ice II、filled ice Ic 構造を生成する。filled ice II 構造は 0.8 GPa 付近で生成し、さらに 2.3 GPa で filled ice Ic 構造へ転移する。この filled ice Ic 構造は、60 GPa まで存続することが報告されており、またフレームワーク水分子に水素結合対称化が起きることが予測されている。水素ハイドレートの filled ice 構造は、他のガスハイドレートと比較して、際立った高圧安定性を示していることから、filled ice 構造内で、高圧安定性を保証する特異的な相互作用が働いていることが予測される。しかしながら、filled ice 構造の高圧相転移、また、各高圧相での高圧安定性を導く要因は明らかとなっていない。本研究では、水素ハイドレート内で働く相互作用を検出し、その高圧安定性への寄与を明らかにすることを目的とした。

高圧発生装置にはダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力測定はルビーおよび Sm:YAG 蛍光法による。試料の加圧および減圧過程において、実体顕微鏡観察、X 線回折および Raman 散乱分光によって評価を行った。

水素ハイドレートの実験から、15 から 20 GPa 付近で、ゲスト水素分子の回転が抑制され、一部の水素分子の放出が観察された。さらに 40 GPa 付近では、フレームワークの水分子に水素結合の対称化が起こる可能性が示された。これに加え、60 GPa 付近でも相転移が観察され、新たな高圧相が少なくとも 72 GPa まで存続することが明らかとなった。一方で水素ハイドレートと同様に、高圧まで安定であるメタンハイドレートの場合には、20 GPa 付近でゲストメタン分子に配向の秩序化が起きることが、我々の研究で明らかとなっている。メタンハイドレートにおけるゲスト分子の配向の秩序化、および水素ハイドレートにおけるゲスト分子の回転の抑制や放出はともに、高圧下における filled ice 構造中の非常に接近した配置を解消し、構造の安定化をはかるための現象であると解釈された。また、メタンハイドレート、水素ハイドレートとともに、35 から 40 GPa 付近でフレームワーク水分子に水素結合対称化が起きる可能性が示されている。水素結合の対称化によって、フレームワーク水分子が、分子性結晶からイオン性結晶へ転移することにより、フレームワークが強固なものになると考えられる。また、対称化によって、新たな相互作用がゲスト ホスト間で生じ、これらのことが filled ice 構造のさらなる安定性を導いていると考えられた。

今後はゲスト分子の挙動や、水素結合の状態を調べるために、水素ハイドレートの中性子回折による実験が望まれる。