

## 水素ハイドレートの同位体効果と分子間相互作用

## Isotopic effects and intramolecular interactions in hydrogen hydrate under high pressure

# 町田 真一 [1]; 平井 寿子 [2]; 川村 太郎 [3]; 山本 佳孝 [3]; 八木 健彦 [4]

# Shin-ichi Machida[1]; Hisako Hirai[2]; Taro Kawamura[3]; Yoshitaka Yamamoto[3]; Takehiko Yagi[4]

[1] 筑波大・生命環境; [2] 筑波大 地球; [3] 産総研メタンハイドレート研究ラボ; [4] 東大・物性研

[1] Life and Environmental Sci., Tsukuba Univ; [2] Geoscience, Tsukuba Univ.; [3] MHRL, AIST; [4] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo

水素ハイドレートは室温高圧下で、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。これまでの高圧実験により、水素ハイドレート filled ice 構造は、少なくとも 80.3 GPa まで存続することが明らかとなった。また 35~40 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た。この水素ハイドレート 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、各高圧相で働く分子間相互作用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複雑な分子間相互作用を分離して、解明することを目的とし、重水素置換の水素ハイドレートの高圧実験を行った。そして、filled ice の構造変化や振動状態の変化を、軽水素ハイドレートの結果と比較することで、filled ice 構造内の分子間相互作用の検討を行った。

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 蛍光法によった。ゲストに軽水素を用いたハイドレートは、試料室内で軽水、あるいは重水と超臨界水素流体とを反応させることによって作成した。また重水素を用いたハイドレートは、重水素を液体ヘリウムによって液化させ充填した。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。

D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系ハイドレートのラマン分光の結果から、D<sub>2</sub>、HD 分子が filled ice 構造内に存在することが明らかとなった。このことから、filled ice 構造内で、ゲスト水素分子の水素原子と、ホスト水分子の水素原子とが交換することが示唆された。また、15 GPa 以上の圧力で、固体 D<sub>2</sub> および固体 HD の出現が観察された。これまでの H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系ハイドレートの高圧実験により、構造の安定化のために、filled ice 構造からゲスト水素分子が放出されることが明らかとなっており、D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系においても同様の現象が起きたと考えられる。一方で、軽水素の放出が観察されなかったことなどから、filled ice 構造からの水素分子の放出は、ゲスト分子の質量の依存性があることが明らかとなった。

また、X 線回折実験の結果から、D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系 filled ice Ic 構造の圧縮率が 35 GPa 以上で、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系よりも大きくなることが観察された。H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の filled ice 構造の場合、35 GPa 付近でフレームワーク水分子に水素結合の対称化が起き、フレームワークが固くなっていることが考えられる。一方 D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系ハイドレートでは、フレームワークに重水素を含むことで対称化の起きる圧力が高くなり、このことで、35-40 GPa 付近では圧縮率が大きくなっていると考えられる。

今後はゲストおよびホスト分子の挙動や、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。