

同位体置換水素ハイドレートの分子間相互作用

Intermolecular interactions in deuterated hydrogen hydrate under high pressure

町田 真一^{1*}, 平井 寿子¹, 川村 太郎², 山本 佳孝², 八木 健彦³

Shin-ichi Machida^{1*}, Hisako Hirai¹, Taro Kawamura², Yoshitaka Yamamoto², Takehiko Yagi³

¹愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター, ²産業技術総合研究所, ³東京大学物性研究所

¹Geodynamics Research Center, Ehime Univ., ²National Institute of Advanced Industrial

³Institute for Solid State Physics, Univ.

水素ハイドレートは、水分子が水素結合によりケージや氷のフレームワークを作り、その空隙中に水素分子を内包した固体結晶である。水素ハイドレートの高圧構造であるfilled ice Icと呼ばれる構造は2.3 GPaで生成した後、少なくとも80.3 GPaまで安定であることが明らかとなっている。他の多くのガスハイドレートが6.5 GPa以下のような低圧で分解することを考慮すると、水素ハイドレートのこの安定性は、他の物質系では存在しない、水分子と水素分子との間で働く分子間相互作用によってもたらされていると考えられる。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、圧力測定はルビー蛍光法による。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。

D2-H₂O系ハイドレートのラマン分光の結果から、H₂O分子の水素原子とD₂分子のD原子とが交換しD₂、HD分子がfilled ice構造内に存在することが明らかとなった。また、X線回折実験の結果から、D₂-H₂O系filled ice Ic構造の圧縮率が35 GPa以上で、H₂-H₂O系よりも大きくなることが観察された。H₂-H₂O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D₂-H₂O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。

キーワード: 水素ハイドレート, 高圧, ダイヤモンドアンビルセル, 同位体効果, 分子間相互作用

Keywords: Hydrogen hydrate, High-pressure, DAC, Isotopic effects, Intramolecular interaction