

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月21日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740298

研究課題名（和文） 同位体置換水素ハイドレートの分子間相互作用の解明と惑星・原始星の進化の推定

研究課題名（英文） Intermolecular interaction in deuterated hydrogen hydrate and its implications for the evolution of planets and protostars

研究代表者

町田 真一（MACHIDA SHINICHI）

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・グローバルCOE助教

研究者番号：30554373

研究成果の概要（和文）：

水分子と水素分子とから成る固体結晶、水素ハイドレートについて、高圧実験を行い、高圧構造変化やその安定性を調べた。その際、試料中の水素分子を同位体である重水素に置換することで、分子の質量変化に依存して起こる水-水素分子間の相互作用を明らかにした。この水素ハイドレートは近年、惑星・衛星や原始星大気、水素分子の供給源として考えられつつあり、本研究により明らかとなった物性は、これら天体の形成や進化のモデリングに寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：

Hydrogen hydrate is solid crystal which is made of water and hydrogen molecules. I performed the high-pressure experiments for hydrogen hydrate, and high-pressure structural changes and their stabilities for hydrogen hydrate were examined. In order to detect the intermolecular interactions separately from the water and hydrogen molecules, the deuterated hydrogen was used for the sample.

Recently, this hydrogen hydrate has been expected to play an important role for the reservoir of the hydrogen molecules in planets, their moons and protostar. Thus, the present research is important for the modeling of the formation and evolution of these bodies.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・固体地球惑星物理学

キーワード：水素ハイドレート、高圧実験、同位体効果、分子間相互作用、惑星・原始星、ダイヤモンドアンビルセル、回折実験

## 1. 研究開始当初の背景

宇宙空間中でもっとも存在度が高い水素は地球を含む惑星、および衛星や原始星の形成や進化に大きく関わってきた重要な元素である。一方で、これら天体の形成初期における、温度圧力条件では、水素分子は固体として存在することができずガスとして存在するため、水素単体では天体の凝集過程に関わることができない。近年、原始星の凝集過程における温度圧力条件において、水素ハイドレートが安定に存在することが明らかとなり、この物質が原始星にとりこまれる可能性が指摘され、注目を集めている。水素と水のみで形成される水素ハイドレートの材料は、宇宙に豊富に存在するため、大量の水素ハイドレートが宇宙空間中に存在していると考えられる。仮に、天体が形成される際にこの水素ハイドレートが取り込まれれば、水素分子のリザーバーとして天体の進化に大きな役割を果たしている可能性がある。しかしながら、その基礎物性は解明されていない点が多く残されており、特に高圧研究は少なかつた。そこで、惑星・衛星や原始星の形成や進化のモデリングを行うために、水素ハイドレートの高圧構造や高圧安定性への理解が重要と考えられた。

また、水素ハイドレートを含むガスハイドレートは、物質科学の分野でも特異的な性質が見られる物質として興味を持たれている。特にその高圧安定性は顕著であり、従来ガスハイドレートは低圧で分解すると考えられてきたが、メタンハイドレートや水素ハイドレートは、少なくとも 60 万気圧まで安定であることが明らかとなっている。この安定性は、他の物質系では存在しない、水分子とガス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た。これらのことから、ガスハイドレートの安定性の原因の解明を行うために、ガスハイドレート内で存在する、この分子間相互作用を調べるのが重要な課題であった。

以上の理由から、研究代表者らは水素ハイドレートの高圧実験を行ってきた。本研究期間以前に行なった分光学的な実験により、固体水素で一般的に観察される「振動状態のカップリング」と呼ばれる現象が、水素ハイドレートの高圧構造内では抑制されることを明らかにした。また、水分子に内包された水素分子の回転が、およそ 20 万気圧という圧力で、一時的に抑制されることをとらえた。固体水素（水素単体）では、水素分子の回転が止まるためには 160 万気圧以上の高圧が必要であることを考慮すると、この低圧における水素分子の回転抑制は、フレームワークによる強い相互作用が働いている結果であると考えられた。そして、これらの分子間相互作用

が水素ハイドレートの高圧安定性を導いていると考えられた。このような、ホスト-ゲスト間の相互作用には、種々の要素が働き合いそれらがバランスを取っていると考えられ、高圧下ではさらにそれらの要素が変化すると期待される。水素ハイドレートの高圧安定性を解明するためには、これらの相互作用の要素を分離し、個々の要素を定量化する必要があった。

## 2. 研究の目的

本研究は、水分子と水素分子から成る固体結晶・水素ハイドレートについて、その高圧構造や安定性を解明し、惑星・衛星や原始星の、形成や進化のモデリングに寄与しようとするものである。水素ハイドレートの物性を解明する上で、「1. 研究開始当初の背景」で述べたように、構造内に複雑に存在する分子間の相互作用を分離し、定量化することが重要な鍵となる。そこで本研究期間では、同位体置換の水素ハイドレートの高圧実験を行い、構造変化や振動状態変化の同位体効果を明らかにすることを目的とした。

分子の質量変化に依存して顕著に起こる相互作用を浮き彫りにして、これを分離してとらえることで、以下のような諸問題を明らかにすることを、具体的な目的とした。

### (1) 水素ハイドレート中の水素原子の交換

これまでに水素ハイドレート内で、内包される水素分子の水素原子と、ホストとなる水分子の水素原子とが交換する可能性が、理論や NMR の高圧実験により予測されてきたが、実験的な検証は全くなされていなかった。同位体置換した高圧実験を行えば、原子の交換が起こっているか否かを明確にとらえることができる。仮に、交換が起こっているとすれば、ハイドレート内の相互作用は独立したホスト-ゲスト間に生じるものではなく、ホスト-ゲストが一体化したものとして議論する必要が出てくると考えられる。

### (2) 相変化の同位体効果

同位体置換水素ハイドレートの構造変化や振動状態変化を、これまでの研究で明らかとなった軽水-軽水素系ハイドレートの結果と比較を行い、これらの同位体効果を明らかにする。同位体効果を検討することにより、質量変化に依存して起こる分子間相互作用を分離してとらえる。

### (3) ガス分子単体との比較

水素および重水素単体の高圧下での分子間距離や配置、分子の振動状態を調べ、ハイドレートのそれらと比較を行う。単体結晶中の水素分子と、水素結合した水分子のネット

ワークに囲まれたこれらの分子の振動状態の違いから、ハイドレートの特性を浮き彫りにすることができると考えられた。

### 3. 研究の方法

水素ハイドレートの高圧実験を実現するために、高圧発生装置としてダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた。また、水素ハイドレート試料の作成のために、水素ガスの液化充填装置を用いた。これは、ガラスジュワー内を液体ヘリウムで冷却を行い、水素ガスを導入し、液化・ダイヤモンドアンビルセルのクランプを行うものである。あらかじめ水を封入したダイヤモンドアンビルセルの試料室内に、液体水素の充填を行い、水と水素を直接反応させることで、水素ハイドレート試料の作成を行なった。本装置は当該年度以前に、既に開発がおこなわれたものではあったが、研究開始当初は、試料充填の成功率が決して高くなかった。より確実に試料充填を行うことができるよう、研究期間内に装置の改良を行った。また、この充填装置は、研究開始当初、研究室所有のDACのみにしかガスを液化充填することが出来なかった。現在の高圧科学の分野では、高圧実験の目的に即して多くの種類のDACが開発されている。そこで、装置の改良と合わせて、他のDACにおいてもガス充填ができるような汎用性を加えることとした。

DACに充填された水素ハイドレート試料について、放射光を用いた粉末X線回折実験およびRaman分光測定を行い、ハイドレートの高圧構造変化や圧縮率変化・振動状態変化を調べた。試料は、 $H_2-D_2O$ 系、 $D_2-H_2O$ 系の2組成で行い、それぞれの結果の比較より同位体効果を明らかにし、ハイドレート内で存在する分子間相互作用を議論した。また、これらの結果をもとに、惑星・衛星や原始星の形成や進化を推定した。

また、水素ハイドレートの高圧構造について、精密な構造解析を行うために、中性子回折の実験を研究期間中に始めた。ガスハイドレート研究など、軽元素で構成される氷物質研究について、近年中性子回折実験の有用性が着目されている。中性子は原子核によって散乱が起るため、従来のX線回折実験では捉えることの難しい、水素原子などの軽元素を精度良く決めることができる。これらのことから、水素ハイドレートの高圧下における構造決定のためには、中性子回折実験は非常に強力な手法といえる。本研究では、アメリカ・テネシー州にあるOak Ridge National Laboratoryの中性子研究施設、Spallation Neutron Sourceにおいて、氷物質の中性子回折実験を行なった。飛行時間法によって得られた単結晶回折パターンについて、リートベルト解析によって、構造の決定を行なった。

## 4. 研究成果

### (1) 研究装置の開発

水素ハイドレートの高圧研究を行うに当たり、より安定して高圧力を達成できるよう、高圧発生装置であるダイヤモンドアンビルセルの製作を新たに行った。

また「3. 研究の方法」で述べたように、低温充填装置の改良を行った。水素の液化充填後の昇温過程において、圧力コントロールを行うことができるよう、ルビー蛍光による圧力測定装置を新たに組み込んだ。このことにより、安定して試料の充填を行うことができるようになった。また、装置に汎用性を持たせることにも成功し、複数のダイヤモンドアンビルセルに液体水素を充填できるようになった。

### (2) $H_2-D_2O$ 系水素ハイドレート

軽水素—重水( $H_2-D_2O$ )系の水素ハイドレートについて、Raman分光測定によるゲスト水素分子の振動状態の測定の結果から、ハイドレートが生成する以前の流体水素—水間で、水素原子の交換が起きることが明らかとなった。また、交換により生成した $D_2$ 、 $HD$ 分子が $H_2$ 分子とともにハイドレートに内包されることが示された。

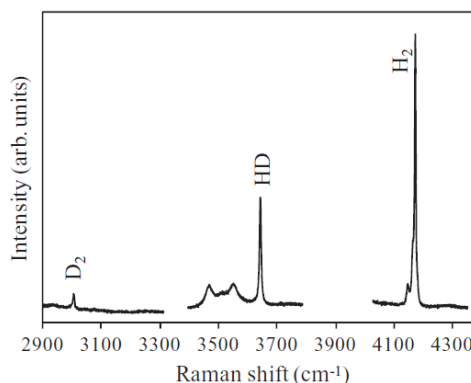


図1 5千気圧(水素ハイドレート生成前)における、試料のRamanスペクトル。 $D_2$ 、 $HD$ 分子の存在から、原子の交換が示唆された。

軽水を用いた $H_2-H_2O$ 系ハイドレートの場合、構造の安定化のために、ゲスト $H_2$ が放出されることが以前の研究より明らかとなっていたが、 $H_2-D_2O$ 系の場合には $H_2$ 分子の放出は観察されなかった。一方で、固体 $D_2$ 、 $HD$ の出現が観察された。このことから、水素分子の放出は、ゲスト分子の質量に依存性があることが明らかとなった。

### (3) $D_2-H_2O$ 系水素ハイドレート

重水素—軽水( $D_2-H_2O$ )系の、同位体置換水素ハイドレートの高圧実験の結果、水素ハイドレートの高圧構造内で、ゲスト水素分子

のD原子と、ホスト水分子のH原子とが交換することが明らかとなった。この発見は、ハイドレートの水素原子が交換という手法によって移動するというを示し、ハイドレート中のゲスト分子の拡散について新たな知見を提供した。さらに、惑星・原始星内部からの、水素分子の大気への放出に関して、重要な束縛条件を与えるものであると考えられる。

また、X線回折パターンおよび、Ramanスペクトルから、同位体置換水素ハイドレートがおよそ65万気圧付近でアモルファス化するという現象をとらえた。これは、水素ハイドレートの結晶構造としての高压安定限界を示す、初めての報告である。このことはまた、結晶構造が壊れる際に、氷と固体水素に分解するのではなく、ハイドレートが存続することも示す、非常に重要な知見である。

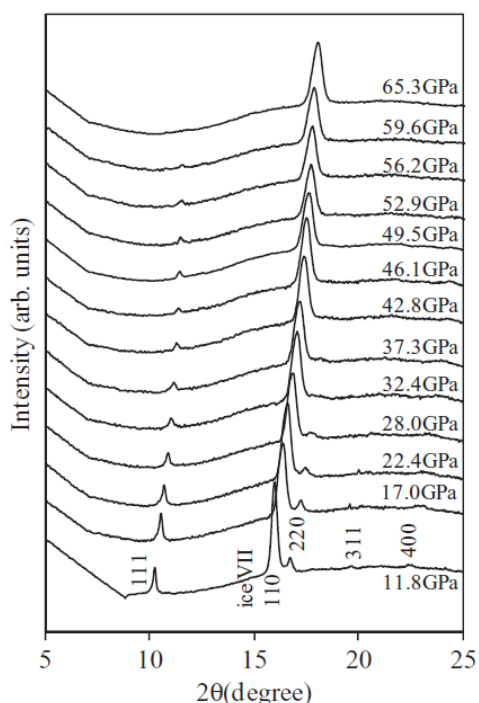


図2  $D_2-H_2O$ 系水素ハイドレートの高压X線回折パターン。65万気圧以上では、氷からの回折線のみとなり、水素ハイドレートからの回折線が消失した。このことは、水素ハイドレートが、65万気圧付近でアモルファス化したことを、強く示唆する。

#### (4) 中性子回折実験

ハイドレートのより詳細な構造情報を得ることを目的とし、中性子回折実験に取り組み始めた。Oak Ridge National Laboratory、Spallation Neutron Source内の高压ビームライン、SNAPにおいて、ハイドレート物質の中性子実験を行い、その回折線を得ることに成功した。今後、水素ハイドレートの中性子

実験に本格的に取り組み、水素原子を含めた構造の詳細な解析を行う予定である。また、中性子回折実験と、Raman分光測定とを合わせて行い、分子の詳細な配置とその振動状態を合わせて考慮することで、水素分子と水分子との分子間相互作用を議論することを考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① S. Machida, H. Hirai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Yagi, Isotopic effect and amorphization of deuterated hydrogen hydrate under high pressure. *Physical Review B*, 83, 2011, 144101-1-144101-5, 査読有
- ② S. Machida, H. Hirai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Yagi, Intermolecular interactions between hydrogen and water molecules in filled ice structures for deuterated hydrogen hydrate under high pressure. *Proceedings of Physics and Chemistry of Ice 2010*, 2011, 111-116, 査読有
- ③ S. Machida, H. Hirai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Yagi, Raman spectra for hydrogen hydrate under high pressure: intermolecular interactions in filled ice Ic structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 2010, 1324-1328, 査読有

[学会発表] (計7件)

- ① S. Machida, Intermolecular interactions in hydrogen hydrate under high pressure and neutron experiments for hydrates sciences. SNAP Science and New Tools for Data Analysis workshop, 2011年11月16日, Spallation Neutron Source, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- ② 町田真一、他、水素ハイドレートの水素原子の交換と水素結合対称化、第51回高压討論会、2010年10月20日、仙台市戦災復興記念館
- ③ 町田真一、他、同位体置換水素ハイドレートの振動状態変化、日本鉱物科学会2010年年会、2010年9月24日、島根大学
- ④ S. Machida, et al., Intermolecular interactions and stability of hydrogen hydrate under high pressure, 12th International Conference on the

Physics and Chemistry of Ice, 2010年  
9月9日、北海道大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

町田 真一 (MACHIDA SHINICHI)  
愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究セン  
ター・グローバルCOE助教  
研究者番号：30554373

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし