

水素ハイドレートの高圧下における相変化と分子間相互作用

町田真一、平井寿子（筑波大）、川村太郎、山本佳孝（産総研）
八木健彦（東大物性研）、亀卦川卓美（KEK・PF）

水素ハイドレートは、低温低圧ではケージ構造の sII を生成し、室温高圧では 2 種類の filled ice 構造、filled ice II、filled ice Ic 構造を生成する[1-3]。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[3]。この水素ハイドレートの filled ice Ic 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、水素ハイドレートの高圧相変化を調べ、またハイドレート内で働く相互作用を検出して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 (DAC) を使い、圧力測定はルビーおよび Sm:YAG 蛍光法によった。試料の合成は、DAC の試料室に水と超臨界水素流体を封入することにより作成した。試料の加圧および減圧過程において、実体顕微鏡により観察を行い、高圧粉末 X 線回折実験を BL18 で行った。また、試料の振動状態を Raman 散乱分光によって調べた。

これまでの我々の 8 GPa までの研究で、filled ice Ic 構造の格子定数はホスト氷である ice Ic より大きく、水素を含むことにより格子が膨張することが明らかとなった。また、filled ice Ic 構造中の水素分子の vibron は流体水素のそれより 20cm^{-1} ほど高い波数を示した。これらのことから、filled ice Ic 構造中で、ゲスト水素分子とホスト水分子との間で相互作用が生じていることが明らかとなった[4]。本研究では、さらに 80 GPa までの高圧実験を行い、その相変化と振動状態の変化を調べた。さらに、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と比較を行い、ガスハイドレート filled ice 構造中の特異的な相互作用を明らかにした。

参考文献

- [1] W.L. Mao et al., *Science*, **297**, 2247-2249 (2002).
- [2] W.L. Vos et al., *Physical Review Letters*, **71**, 3150-3153 (1993).
- [3] W.L. Vos et al., *Chemical Physics Letters*, **257**, 524-530 (1996).
- [4] H. Hirai et al., *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 312-315 (2007).