

## 水素ハイドレートの分子内振動モードの変化と分子間相互作用

## Change in intramolecular vibration of hydrogen molecules and intermolecular interaction in hydrogen hydrate 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

近年、水素ハイドレートは、クリーンなエネルギーとして注目を集めている。また、外惑星や衛星の、主要な構成成分のひとつと考えられている。水素ハイドレートは、室温高压下で、2つの filled ice のタイプの化合物、C 1 および C 2 を生成することが知られている。C 1 は 0.8 GPa 付近で生成し、氷 II の中に水素が充填された構造をとっている。この C 1 を 2.4 GPa まで加圧すると C 2 が生成する。C 2 は氷 Ic の中に水素が充填された構造をとっており、氷 VII の格子の片方を水素に置き換えたものとみなすことができる。この C 2 は 60 GPa までの高压まで存続することが報告されているが、この高压安定性の理由は、未だ説明がなされていない。本研究では、0.1 GPa から 50 GPa における水素ハイドレートの室温高压実験を行い、水素分子の分子内振動から、水素ハイドレート C 2 内で生じる分子間相互作用を検討して、高压安定性をもたらしている要素を調べた。

高压発生装置にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、圧力測定はルビーおよび Sm-YAG 蛍光法によった。試料は DAC の試料室に、常温 100 MPa の超臨界状態の水素と水を封入し、直接反応させ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、実体顕微鏡観察、X 線回折および Raman 散乱分光によって評価を行った。

高压実験の結果、実体顕微鏡下では、0.8 GPa 付近で水素流体と水が反応して C1 の生成が観察された。また 2.4 GPa 付近では C 1 から C 2 への転移が観察された。2.4 GPa 以上では圧力変化に伴う試料組織の変化は観察されなかった。X 線回折実験では、2.4 GPa から 35 GPa まで、水素ハイドレート C 2 に典型的なパターンが観察された。Raman 分光では、水素分子内振動の vibron の Raman シフト値の変化において、16 GPa および 40 GPa 付近で圧力変化率の不連続が観察された。また、44 GPa では roton のピークがほぼ消失した。

圧力 16 GPa 付近の振動状態の変化は、X 線回折においては変化が観察されなかったため、C 2 の結晶構造は維持したままの、振動状態の変化である。観察された vibron の変化は、隣接する水素分子間および水分子 - 水素分子間で、特異的な分子間相互作用が生じていたことによってもたらされていると考えられた。そして、この分子間相互作用が水素ハイドレートの高压安定性を保証している可能性がある。

C 2 内の O - O 距離の変化から、40 GPa 付近の vibron の変化は、フレームワーク水分子が水素結合対称化によって引き起こされている可能性がある。また、水素結合対称化によって、新たな水素分子 - 水分子間の分子間相互作用が生じ、水素分子の回転に変化をもたらしていると考えられる。

ハイドレート中の分子間相互作用をより明確に捉えるため、また、水素結合対称化をフレームワーク水分子の水素原子の位置から調べるためにも、今後中性子回折による実験が行われることが望まれる。