# 特集「氷物性と新しい物質科学」 水素ハイドレートの惑星科学

## 奥地拓生<sup>1</sup>

(要旨) 水素ハイドレートは高圧で安定なH<sub>2</sub>OとH<sub>2</sub>の分子間化合物であり、タイプIIのクラスレートハイドレート 構造および充填された氷の構造が2種類あって、合計では3種類が存在する。それは太陽系外部の惑星・衛星をつ くる物質である可能性が高く、また水素の貯蔵物質として将来が期待されている物質である.水素ハイドレート 中の水素は固体としては異常に拡散が速い.日本の惑星科学界における今後の水素ハイドレート研究の進展への 指針となることを期待して、その惑星科学的応用へ向けた筆者の見解を示す.

# 1. はじめに

水素ハイドレートとは3種類の結晶構造を持つH2と H<sub>2</sub>Oの化合物の総称である。ハイドレートの和訳は 「水和物」なので、つまり水素の水和物というわけだ が、より正確にはH2とH2Oの分子間化合物のことであ る.水素ハイドレートのH2とH2Oの間には化学結合が 全く存在しないが、それにもかかわらず二種の異質の 分子が一つの結晶構造内に共存する.水素ハイドレー トは1990年代に高圧実験によって発見されたが、その 後は高い圧力から低い圧力に向かって異なる構造が見 つかってきたという珍しい歴史を持っている.本稿で は、このエネルギー工学の分野でいま急速に研究が進 められている新しい物質が、惑星物質科学の題材とし てもきわめて重要であることを示し、この物質に対す る読者の興味を喚起したい. この目的のためには,水 素ハイドレートの物性科学をやや詳しく語らねばなら ない. そこで, この物性科学の先に見えるべき惑星科 学の姿を,まずはごく簡単に記しておこう.筆者の見 解では、アモルファスの水素ハイドレートは星間物質 として宇宙に普遍的に存在しており, それが水素分子

1. 名古屋大学高等研究院

を凝縮させて惑星や衛星へと運ぶ役割を果たしている. 低圧で安定な水素クラスレートハイドレートは、氷衛 星の構成鉱物となり、その大気の供給源となっている. 高圧で安定な水素充填氷の性質はまだ良くわかってい ないが、それはおそらく氷惑星や系外惑星の主要構成 鉱物の一つであり、その起源と進化を知るためには、 今後性質を詳しく研究されるべき物質である.

## 2. 氷の中の水素

H<sub>2</sub>Oがつくる氷は,言うまでもなく惑星物質科学の 主要な題材である.常圧の氷Ihの密度は水よりも低い が,その理由は結晶構造内にある六角形の大きな空隙 である(図1).この空隙ができる理由は,H<sub>2</sub>O分子間を つなぐ水素結合が,酸素からみて4方向に配置されな ければならないことにある(4配位構造).そのために 残りの方向には分子が接続できないので,そこは何も ない空間となって,この空間を囲む3次元のネットワ ーク構造がつくられる.そして水素分子は,この氷格 子のネットワークの空隙に無理なく収まることができ るほどに小さい.つまり水素分子は氷の結晶構造を変 えず,また化学結合もつくらずに,氷の格子中に入 り込むことができる.このような空隙は液体には存在



図1:氷 lh の結晶構造. c 軸方向から見下ろしたところ.

しにくいと考えられるので,氷への水素の溶解度は水 よりも大きい[1]. これは物質としては非常に珍しい 性質である.溶け込ませる水素ガスの圧力を0.1GPa (1000bar)まで上げれば,0.3wt%の水素を氷Ihに固溶 させることができる[2].これは氷Ihの空隙,つまり 六角柱形状のTuサイト[3]の全数のうち,11%が実際 に占有されることを意味しており,とても微量の溶解 とはいえない.このような氷の特異な性質を理解すれ ば,さらに圧力を高くすることによって起きる水素ハ イドレートの生成が,理解しやすくなるだろう.

#### 3. 水素クラスレートハイドレート

H<sub>2</sub>O分子がつくる水素結合は、4配位構造には非常 に厳密である一方で、4個の水素結合の間の角度には 柔軟性がある. つまり隣の分子と自分を合わせた全体 の形状が、歪んでいても四面体であればよい. このた めに、H<sub>2</sub>O分子のつくるネットワークについては、い わば4配位を法則として3次元の空間を埋めるパズルの ように、たくさんの種類の構造が許される.その中でも、 クラスレートハイドレートと呼ばれる構造が、H<sub>2</sub>Oと 気体などのゲスト分子が共存する系でよく生成する [4]. クラスレートの和訳は「包接」で、包み込むこ



図2: クラスレートハイドレートの12面体ケージ.

とを示し、つまりH<sub>2</sub>Oがガス分子を包みこんでつくる 結晶構造のことであって、ケージ構造ともいわれる.

さきに述べた氷構造と、このケージ構造には明確な 区別がある.氷はゲスト分子がなくても安定な構造で あるのに対して、ケージはゲスト分子が中に詰まった ときにのみ安定な構造である。ケージ構造の単位は5 角形と6角形が組み合わさってできた12~16面の多面 体であり, 各ケージが内包する体積は氷Ihの空隙より もひとまわり大きい(図2). 2種類以上のケージが組 み合わされば、3次元空間を埋めつくす構造を作るこ とができる.このときも全ての水分子は4配位の水素 結合を保ち、水分子とゲストとの間に追加される化学 結合はない、液体の水とゲストのガス分子からのクラ スレートの結晶化は, 圧力が高くなると高温で起こる ようになるが、これは氷Ihの結晶化が圧力が高くなる と低温で起こるようになることとは対照的である. つ まりクラスレート生成のクラペイロンスロープは傾き が正であり、その結晶化によって系の体積は減少する.

水素のクラスレートハイドレートの合成には, -20℃程度の低温と, 0.1GPa程度という高い圧力がと もに必要であったため, その発見は他のゲスト分子 (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>など)のクラスレートよりも大きく遅れた [1](図3). そのX線構造解析が最初に行われた条件は, 圧力0.22GPa, 温度234Kである[5]. 構造解析によって, 発見された水素ハイドレートが,図2の12面体と,さ らに大きな16面体を組み合わせた,Structure IIクラ スレートの構造を持つことがわかった.16面体ケージ には,一度に4分子の水素が取り込まれる.これに12 面体ケージもあわせると4~5wt.%という大量の水素 を吸収できるので,水素社会に向けて実用化が期待で きる水素貯蔵の材料として,クラスレートが一躍脚光 を浴びることになった[6].水素分子はさきに述べた ように水の空隙に収まるサイズであり,ケージに対し ては小さすぎるので,それまではクラスレートを作ら ないと考えられていた.だが複数分子がクラスターを 作って一つのケージを占有するという,予想されなか った現象が起きたのである.

その後、中性子を使った高圧その場での水素分布の 観察によって、水素クラスレートを高圧で合成後に充 分な低温に冷やせば、脱圧後もケージ中に取り込んだ 水素を保持できることがわかった[7]. さらに163K以 下の温度では、1気圧の水素圧力のもとでも水素クラ スレートの合成が進むことが示された[8]. また氷Ih と水素ガスからのクラスレートの合成は、水と水素ガ スからの合成よりもはるかに速く、温度と水素圧にも よるが、数分~数十分程度で完了することもわかった [8].

## 4. 水素充填氷(Hydrogen-filled ices)

H<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの混合物にさらに圧力をかけると,クラス レートハイドレートは分解して,再び氷がつくられ る.H<sub>2</sub>O分子のネットワークには,たくさんの種類が 許されると書いたが,これを反映して,高圧の氷には 非常に多数の結晶構造が存在する[9].このうち水素 分子よりも大きな空隙を持つ構造は,氷Ih,Icおよび IIの三種類である.1気圧で安定な氷Ihは,水素の圧 力を上げても充填率11%が限界であり,それ以上の圧 力では全体が水素ハイドレートへと相転移する.さら に水素の圧力を上げると,0.7GPaの圧力で氷IIの中に

水素が充填された構造が生成する[10,11] (図3). これ はfilled ice(充填氷)構造と名づけられており、その空 隙サイトの大部分にゲスト分子が充填されている.氷 IIの構造にはH2Oの6分子に対して一つの空隙サイト が存在するので、水素充填氷II (H2-filled ice II, 文献 [10]のC1)の理想的な化学組成はH2・6H2Oである. ま だ化学組成の測定は行われていないが、同じ構造の ヘリウム充填氷IIについては, Langmuir constantが 0.07GPa<sup>-1</sup>の理想固溶体であり, 圧力0.5GPaでの充填 率が80%に達することが示されている[12]. 理想固溶 体とは、つまり空隙サイトの形状がゲストの在不在に よって全く影響を受けず、ゲスト化学種の圧力だけか ら、ゲストの充填率が決まることを示す.水素とヘリ ウムは分子の大きさがほぼ同じなので、水素充填氷II もヘリウムと同じような充填率を持つと考えてもよい だろう.

水素分子よりも大きな空隙を持つ氷の構造のうち, 最後に残った種類である氷Icは,水素の圧力約2GPa 以上で,やはり充填氷構造をつくる[10,11]. 圧力が高 いことからみて,その充填率はおそらく,限りなく 100%に近いだろう.この水素充填氷Ic (H<sub>2</sub>-filled ice Ic,文献[10]のC<sub>2</sub>)の構造は,氷VIIの格子の片方を 抜いて,代わりに水素を充填したものとも考えること が可能である.ここからわかるように,水素充填氷Ic は氷VIIよりも圧縮されやすいが,その構造は極めて 強固であり,大きく圧縮されても,少なくとも圧力 60GPaまでは安定に存在する[13].水素充填氷Icの理 想的な化学組成はH<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oであり,水素のモル比は 50%に達する.

## 5. 水素の拡散

水素ハイドレート中の水素は,一つの空隙中に静止 しているわけではなく,実は非常に速い速度で空隙相 互の間を動き回っている.この事実は筆者らの最近 の実験によって初めて明らかになった[11,14].筆者は 高圧容器内で試料を合成しながら,その場で同時に



図3: H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>系の状態図. 太線は水素に飽和した状態であり,太い曲線・直線はそれぞれ水素ハイド レートの融解曲線および結晶相境界を示す. 細線は H<sub>2</sub>O 純相の融解曲線,灰色の点線は高圧その 場 NMR 測定の温度圧力条件を示す. Vos et al. [10] を改変.



図4: 共鳴周波数 200MHz で観測した,水素充填氷の高圧 その場 NMR スペクトル [11, 14]. (a) は水素充填氷 II相,(b) は水素充填氷 lc 相を示す.それぞれの上段 が観測されたスペクトルおよびフィッティングの結 果を示す.中段はフィッティングに用いたピーク形 状であり,Gがガウス関数,Lがローレンツ関数を 示す.下段はフィッティングの残差である.

核磁気共鳴分光(NMR)を行う,新しい実験技術をつ くってきた[15,16]。この「ダイヤモンドアンビルセル NMR」の手法によって,(a)非破壊で(b)試料を観察し ながら(c)圧力を変化させつつ(d)定量,構造解析,分 子運動解析を同時に行うことが可能になった.これは 様々な物質の超高圧その場での観測が可能な強力な手 法であり,特に分子運動の観測が可能なところがユニ ークであり,国際的にも高く評価されている.高圧で 合成されるガスハイドレートに対しても,本手法が新 しい基礎的研究手法として認識されてきており,今回 の水素の速い拡散の発見はその成果の一つとして位置 づけられる.

水素の拡散を測定する手法をもう少し詳しく述べよう.ダイアモンドアンビルセルを用いてH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oの二 成分液体を常温で加圧し,図3の点線の経路で水素充 填氷IIおよびIcを合成すべく,その結晶成長と相転移 をダイヤモンド窓を通して顕微鏡観察した。それと同 時に<sup>1</sup>Hの固体粉末NMRスペクトルおよびスピン緩和 時間を詳しく調べることにより,水素分子の化学環境 と分子運動の圧力変化をその場で観測した.

得られたNMRスペクトルは、水素充填氷IIおよび

Icのそれぞれについて,線幅の広い固体的な成分と, 線幅の狭い液体的な成分の組み合わせであった(図 4).線幅の広い成分(G<sub>1</sub>)は静止状態(static)にあり, その中心周波数も考えると,これが氷構造のフレーム ワークをつくる水分子の<sup>1</sup>Hである.線幅の狭い成分 (L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>)は動きの速い状態(mobile)にある.このう ちL<sub>1</sub>が,やはり中心周波数も考えると,氷構造の空隙 を占有しつつ空隙相互の間を交換している水素分子の <sup>1</sup>Hである.L<sub>2</sub>の帰属については氷格子中の可動プロ トンという仮説を立てているが[14],ここでは省略す る.

NMRの理論によると、LIの線幅が細くなるために は、氷フレームワークの非常に強い双極子相互作用を 消去するほどの速い頻度で,水素分子が空隙相互の間 を交換していなければならない. この水素分子のプ ロトンのスピン緩和時間の圧力変化を詳しく調べた結 果、それが二種類の異なる相関時間を持つ分子運動を 通して緩和していることがわかった.異なる相関時間 の一つは分子回転である. これは空隙周囲のH<sub>2</sub>O分子 との衝突による分子の核運動量 (1)の変調の頻度を 表す時定数で、NMRの共鳴周波数(ここでは200~ 300MHz)の逆数よりも短く, 圧力とともに減少して いる. 異なる相関時間のもう一つは分子拡散である. これは一つの空隙に対する平均滞在時間を表す時定数 で、NMRの共鳴周波数の逆数よりも大きく、圧力と ともに増加している. プロトンの縦緩和時間(T<sub>1</sub>)は 速い運動, 横緩和時間(T2)は拡散による緩和を主に反 映するため、両者を同時に測定することによって、そ れぞれの相関時間を独立に決定することができた. 拡 散運動の相関時間から, 酔歩のモデルを用いて拡散定 数を計算した. その結果,水素の充填氷II中での拡散 定数は, 圧力にはあまり依存せず, 10<sup>-8</sup>cm<sup>2</sup>/s程度の 値となることがわかった[14]. これは固体の拡散定数 としては異常に大きく,いわばグリセリンなどの粘土 の高い液体なみの値である.まず図4に示したNMR スペクトルの形によって,水素充填氷の水素分子が, 「固体の中の液体」の状態にあることが示された.こ

の観測が緩和時間を使った拡散定数の測定によって, 改めて定量的に確認されたことになる.詳しくは文献 に譲るが,このように高圧下の物質中の分子の動き を詳しく観察することが,いわば分子動力学のように, NMRによって実現している.次に述べるように,「固 体の中の液体」としてのハイドレート中の水素の振る 舞いは,惑星科学の題材として重要な意味を持つ.

## 6.水素ハイドレートの惑星科学

水素ハイドレートは発見が最近であり,さらに高圧 下でのみ安定な特殊な物質だと考えられてきたことか ら,これまでは惑星科学の題材として扱われてこなか った.しかし,この物質が水素圧力1barで合成でき るという新事実だけを考えても[8],その役割は大き いはずである.そこで日本の惑星科学界における今後 の水素ハイドレート研究への指針となることを期待し て,筆者のこの問題に対する見解を簡単にまとめてお く.以下の各テーマについて,今後のさらなる理論的・ 実験的・観測的研究の進展を期待したい.

#### 6.1 星間物質

星間固体物質中にトラップされた水素分子の研究は、 これまでにも行われている.そしてアモルファス氷中 に水素分子の伸縮振動による赤外吸収が見えるという 驚くべき観測が報告されている[17].この話は著者が 内々に撤回したという噂も伝わっているが、論文とし てはまだ否定されていない.アモルファス氷は図3の 各水素ハイドレートのいずれとも異なる構造を持つが、 H<sub>2</sub>Oの4配位構造は同じであり、そのために水素が入 りこめる大きさの空隙は必ず存在する.星間空間でア モルファス氷に吸着した水素分子が、その表面から 離脱する前にH<sub>2</sub>O分子によって囲まれてしまうような 状況がもし存在すれば、アモルファスの水素ハイドレ ートの生成は充分に可能であろう.H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>混合ガス の蒸着によってこのような条件を実際につくりだして みると、H<sub>2</sub>O一分子あたり最大0.62分子のH<sub>2</sub>がアモル ファス氷中にトラップされることがわかっている[18]. この値はとても表面への吸着だけでは説明できないの で、ケージ構造または氷構造内に水素が取り込まれて いることは確実であろう.このようにして取り込まれ た水素は20K程度の温度で大部分が放出されてしまう ので、アモルファス氷中の空隙は結晶質ハイドレート と比べて水素を逃がしやすい構造になっていると考え られる.だが、その一部は130K程度まで氷の中に残 っており、結晶質ハイドレートと同様の構造の空隙も 存在するだろう.

アモルファス氷中にトラップされた水素は、メタノ ール混合アモルファス氷に紫外線を照射した場合にも つくることができる[19]. この場合はH<sub>2</sub>O一分子あた り最大0.35分子のH<sub>2</sub>が氷中にトラップされた. この水 素は70K程度までの温度で氷からすべて放出されるの で、やはり結晶質ハイドレートよりも逃げやすい. い ずれにしろ、星間空間で水素ハイドレートの生成が可 能な状況がどこかに存在すると考えても矛盾はないで あろう. 室内実験によるアモルファスガスハイドレー トの合成は既に報告されているが[20]、残念ながら水 素ハイドレートの合成、つまり水素を囲むケージ状構 造はまだ確認されていない. 今後の研究の進展が特に 期待される.

#### 6.2 氷衛星

仮にアモルファスの水素ハイドレートが星間空間で 凝縮して,充分な低温に保たれたまま原始太陽系星雲 に供給され,氷衛星へと集積したと考えてみよう.ま たは木星型惑星が形成されるとき,その周惑星ガスデ ィスクの中で氷衛星が集積するが,このときに氷物質 が周囲の水素ガスと反応したと考えてみてもよい.た とえば周土星円盤において,温度が163K以下で,水 素の圧力が1bar以上の場に氷物質が存在すれば,水 素ハイドレートが生成する.このときに水素の氷中で の拡散が速いことが,水素の氷への取り込みを考える 上で重要であろう.

まだ実験データによる裏づけの途中の仮説だが、筆

者は水素ハイドレートの存在がタイタンの大気形成に 大きな影響を与えていると考えている.タイタンの軌 道にはHydrogen Torusと呼ばれる,大気から宇宙空 間へと放出された水素の雲が存在する[21].この水素 は,タイタン大気中のメタンの光分解により発生して いると信じられてきた.主にエタンからなる反応生成 物は,深さ800mの液体となって,タイタン表層に溜 まっていると予想された.だがカッシーニ&ホイヘン スの探査の結果,このような全球規模の海洋は全く見 つからなかった.そこで熱い議論がNature誌上など で延々と繰り広げられており,矛盾を回避すべく様々 な仮説も提案されている[22].

ここでもし、氷ではなく水素ハイドレートがタイタ ンの地殻をつくっているとすると、問題のHydrogen Torusを理解することは極めて容易になる. さきに述 べた拡散速度を使うと、タイタン地殻中での45億年間 の水素の拡散速度は約1.3kmと推定される。詳しく計 算してみると、この厚さの水素ハイドレートがタイタ ンの全球を覆っている場合、それが含有する水素の量 は、Hydrogen Torusへの水素供給量の45億年分を充 分に超える. つまりタイタンの地殻から拡散によって 染み出してくる水素によって, Hydrogen Torusが形 成されると考えることが可能になる. 大気中のメタン はもちろん光分解されているのだが、地殻から染み出 す水素と反応してまたメタンに戻されていると考えれ ば,反応生成物による海洋の形成は起こらない.以上 がもし本当に起きている現象ならば、火山のような地 学現象でなく,地殻からの定常的な染み出によって形 成される、非常にユニークな起源を持つ惑星大気とし ての最初の例になるだろう.

#### 6.3 氷惑星·系外惑星

水素ハイドレートの成分である氷と水素は,いずれ も木星型惑星の主要な材料である.したがって,4個 ある太陽系の木星型惑星のうち,氷が多く含まれる二 個(天王星・海王星)については,もしその内部の温 度が充分に低ければ,充填氷構造の水素ハイドレート が存在する可能性がある[10]. さらに、太陽系外の惑 星が盛んに発見されている中で、クールプラネットと いわれる、質量が小さくて表面が低温の惑星も、ごく 最近になって見つかってきている[23]. このような惑 星の内部にも充填氷構造の水素ハイドレートが存在す る可能性がある.

#### 7. 今後の展開

今後,惑星科学的な応用をも見込んで重点的に研 究すべき水素ハイドレートの課題は、その超高圧力 下(10GPa以上)での性質である.筆者は現在、超高圧 NMRの圧力限界をさらに更新中であり、その応用の 一環として、水素ハイドレートのNMRによる研究を さらに進展させる予定である.

NMRは強力な手法だが,水素系物質の結晶構造解 析は中性子の独壇場である.日本には現在のところ, 高圧下での中性子散乱を行うための施設が存在しない ので,水素ハイドレートを含む氷物質の高圧下構造解 析の研究全体において諸外国に大きく遅れを取って しまっている.だがこの状況を逆転すべく,茨城県東 海村において建設中のJ-PARC(大強度陽子加速器計 画)パルス中性子線源に接続して,高圧中性子散乱専 用のビームラインを設置する努力が,いま急ピッチで 進められている[24].これは日本の高圧地球科学研究 者,特にそのうちでも若手が主導している,世界的に もユニークな計画である.順調にゆけば,数年後には 世界でも最も精度の高い高圧中性子散乱実験が可能に なるだろう.

また,高強度レーザーを使った衝撃圧縮実験も,水 素ハイドレートなどの柔らかい物質を超高圧力で調べ るために有効な実験手法の一つであろう[25].以上の 3種類の異なる手法のそれぞれの長所を活かして,こ れまでにない高圧実験を行うことで,まだ見ぬ水素ハ イドレートの性質を今後も明らかにしていきたい.

#### 謝 辞

香内晃,渡部直樹両氏および北大低温研・惑星科学 研究室の皆様との熱い議論に感謝します.平井寿子お よび田中秀和両氏による査読に感謝します.

#### 参考文献

- [1] Dyadin, Y. A. et al. 1994, Pol. J. Chem. 68, 343.
- [2] Barkalov, O. I. et al. 2005, JETP Lett. 82, 413.
- [3] Hori, A. and Hondoh, T., 2003, Can. J. Phys. 81, 251.
- [4] Sloan, E. D., 1990, Clathrate Hydrates of Natural Gases (Marcel Dekker: New York).
- [5] Mao, W. L. et al. 2002, Science 297, 2247.
- [6] 清水宏晏, 佐々木重雄, 2005, 高圧力の科学と技術, 15, 247.
- [7] Lokshin, K. A. et al. 2004, Phys. Rev. Lett. 93, 125503.
- [8] Lokshin, K. A. and Zhao, Y. S., 2006, Appl. Phys. Lett. 88, 131909.
- [9] 前野紀一, 2004, 氷の科学(北海道大学出版会:札幌).
- [10] Vos, W. L. et al. 1993, Phys. Rev. Lett. 71, 3150.
- [11] Okuchi, T. et al. (in press), in Physics and Chemistry of Ice, ed. W. F. Kuhs (Royal Society of Chemistry: Cambridge).
- [12] Londono, D. et al. 1988, Nature 332, 141.
- [13] Vos, W. L. et al. 1996, Chem. Phys. Lett. 257, 524.
- [14] Okuchi, T. et al. (in press) Phys. Rev. B.
- [15] Okuchi, T., 2004, Phys. Earth Planet. Inter. 143-144, 611.
- [16] 奥地拓生, 2005, 高圧力の科学と技術, 15, 324-332.
- [17] Sandford, S. A. et al., 1993, Science 262, 400.
- [18] Laufer, D. et al., 1987, Phys. Rev. B 36, 9219.

- [19] Sandford, S. A. and Allamandola, L. J., 1993, Astrophys. J. 409, L65.
- [20] 山室修ほか, 2005, 低温科学, 64, 115.
- [21] Smyth, W. H., 1981, Astrophys. J. 246, 344.
- [22] Hunten, D. M., 2006, Nature, 443, 669.
- [23] Beaulieu, J. P. et al. 2006, Nature 439, 437.
- [24] 奥地拓生, 鍵裕之, 2007, 高圧力の科学と技術, 印 刷中.
- [25] 佐野孝好, 重森啓介, 2006, 遊星人, 15, 101.