

(第3号様式)(Form No. 3)

学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 門林 宏和

論文名: 広範囲な温度圧力条件下におけるメタンハイドレートの相変化と物理化学的性質の解明
(Dissertation Title) Experimental study on the phase transitions and physicochemical properties of methane hydrate over a wide pressure and temperature range

氷やガス、またそれらからなるガスハイドレートは太陽系の氷惑星・衛星、また、最近相次いで発見されている系外惑星の重要な構成物質として考えられている (Mao *et al.*, 2002)。これらの氷天体は広い温度圧力条件下にあり、そこでガスハイドレートは多様な状態で存在していると予測される。したがって、広い温度圧力条件下におけるガスハイドレートの物理化学的性質を理解することは物質科学だけでなく惑星科学においても重要である。ガスハイドレートの代表的物質であるメタンハイドレート (MH) は、水素結合した水分子によって作られるかご状構造や氷の多形構造のフレームワーク (ホスト) の間隙中にメタン分子 (ゲスト) を内包した分子化合物である。MHは室温下において約0.8 GPaで立方晶相のsI相から六方晶相のsH相へ、約1.8 GPaで直方晶相のfilled ice Ih相 (FIIhS相) という高圧相に相転移する (Loveday *et al.*, 2001)。最近の室温・低温高圧実験により、約20 GPaでゲストメタン分子の配向の秩序化が起こり、FIIhS相がゲスト配向秩序化相 (GOS相) へ相転移することが報告された。さらに約45 GPa以上で、GOS相がfilled ice Ih構造とは異なるフレームワークをもつ新たな高圧相 (HP相) へ相転移し、その相は少なくとも約90 GPaまで存続することが報告されている (Machida *et al.*, 2006)。しかしながら、HP相に関しては、構造の詳細やさらなる高圧下における安定性など未解決の問題が残されている。さらに海王星や天王星などの氷惑星内部に匹敵するメガバール以上の超高圧かつ高温条件はMHにおいて全くの未踏研究領域であり、相転移や物性に関する研究は行われていない。そこで本論文では、(1) HP相の

構造の検討および室温メガバール以上の超高圧域における安定性、(2)高温高压下におけるMHの安定領域と分解条件、そして(3)MHが分解するような超高温高压条件におけるC-H-O系の相関係を明らかにすることを目的とし、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた室温・高温高压実験を行った。そして、得られた実験結果に基づき氷惑星の内部構造の推定を行った。

(1)HP相の構造の検討および室温メガバール域におけるMHの安定性を調べるため、まずGOS相からHP相への回折線の変化を精密に解析し、HP単相からの回折線の特定を行った。そして、特定された回折線からHP相が正方晶系の結晶構造を有することを明らかにした。さらに、室温メガバール域における超高圧実験により、HP相が少なくとも134 GPaまで分解や相転移を起こさず安定に存在することが明らかとなった。これらの結果は、MHがメガバールを超える高压条件である氷惑星の氷マントルの上部から中部にも存在する可能性を示唆している。

(2)MHが氷惑星の氷マントル内で存在することを示すためには、MHの高温高压下での安定性を明らかにする必要がある。本論文では、外熱式DACを用いた高温高压その場ラマン分光により、MHの高温高压下での安定性を最高55 GPaまで調べた。その結果、MHは氷VII相や固体メタンの融解曲線よりも200 K以上も低温側で、氷VII相と固体メタンへ分解することが示された。したがって、MHは氷衛星内部や系外惑星のクールプラネットといわれる天体内部には存在する可能性があるが、氷惑星の内部条件では分解することが明らかとなった。

(3)本論文により、MHは氷惑星の内部条件では分解することが示された。したがって、主に水とメタンから構成される氷惑星の内部構造の推定を行うためにはC-H-O系の相関係を明らかにする必要がある。しかし、これまでの実験的研究では、水やメタンそれぞれ単成分を用いての実験しか報告されていない。そこで、本論文ではレーザー加熱式DACを用い、より現実的な氷惑星内部を再現したC-H-O系の相関係を調べた。その結果、メタン分子の分子解離によるダイヤモンドの生成が、氷惑星の氷マントル最上部においても起こることが明らかとなった。さらに、ダイヤモンドと氷惑星内部の密度の比較から、メタン分子の分子解離により生成したダイヤモンドは沈降し、氷マントル最下部へ集積する可能性が示唆された。近年の探査機調査により、海王星や天王星は非対称な分布を示す磁場をもつことが報告され、理論計算により、その特異な磁場の起源は氷マントル下部に存在する(内部対流を妨げる)非対流層にあると説明されている(Stanley and Bloxham, 2004)。これまで、非対流層を構成する物質は特定されていなかったが、本論文の結果よりダイヤモンドが非対流層を構成する物質の有力候補の一つであることが明らかとなった。