

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24740356

研究課題名(和文)パルスレーザーとダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧高温下の水の熱拡散率計測

研究課題名(英文)Thermal diffusivity of water under high pressure and high temperature using pulse laser and diamond anvil cell

研究代表者

木村 友亮(Kimura, Tomoaki)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・特定研究員

研究者番号：50624540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：氷惑星内部物質の融点計測と熱拡散率計測のためのCO₂レーザー加熱装置を開発した。この装置とダイヤモンドアンビルセルを用いて、氷、アンモニア及び酸化マグネシウムの高圧下の融点決定に成功した。これらの結果から、天王星や海王星といった氷惑星内部では、水は液体として存在している一方で、アンモニアは一部固体として存在していることが明らかになった。このことにより、惑星磁場の生成に関わるマントル内の非対流層は、これまで予想されていた水ではなく、固体のアンモニアで構成されている可能性が高いことが示された。

研究成果の概要(英文)：A both-sided CO₂ laser heating system has been developed for melting and thermal diffusivity measurements of materials contained in the icy planets such as Neptune and Uranus. Melting temperatures of ice, ammonia, and magnesium oxide under high pressure have been determined by using this instrument and a diamond anvil cell. These results suggest that water should remain in the liquid state while ammonia exists as the solid state at the pressure and temperature conditions found deep within the icy planets. These facts imply that not the water predicted by the ab initio calculations but the solid ammonia is one of the dominant constituents of the non-convective layer in the icy mantle, which is responsible for producing the non-dipole magnetic field.

研究分野：地球惑星科学

キーワード：ダイヤモンドアンビルセル 氷惑星内部構造 融解 高温高圧実験 水 アンモニア

1. 研究開始当初の背景

(1) 太陽系の進化と形成過程を知る上で、惑星の内部構造と磁場生成メカニズムを理解することは必要不可欠である。天王星と海王星の磁場は多重極磁場であることが知られており、他の太陽系惑星とはその形態が大きく異なっている。この磁場は水、アンモニア、メタン、酸化マグネシウムなど、惑星内部を構成する物質の対流等によって作られているため、これらの融解特性や惑星内部条件における熱特性は磁場生成メカニズムの解明する上で欠かせない。

(2) 上記の惑星内部物質の融解挙動は実験的手法により、これまで多く研究されているが、これらの研究間には結果に深刻な食い違いが見られる。惑星内部に相当する高温高压条件では、周囲の物質と試料との反応が避けられないため、試料の高い反応性が高精度な融点計測を実現困難にするためである。従って、融解挙動に関する一致した見解はこれまで得られてこなかった。また、熱拡散率といった熱特性については、高温高压環境を安定に生成することが技術的に難しいため、未だ明らかにされていない。

2. 研究の目的

高温高压実験に基づいて、惑星内部物質(水、アンモニア、酸化マグネシウム等)の融解曲線の決定、及び水の惑星内部条件における熱拡散率の決定を目的とする。

3. 研究の方法

氷惑星内部に匹敵する高温高压条件を生成するために、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル技術を採用する。正確な融点計測を実現するために、周囲の物質と反応しないCO₂レーザーを加熱光源として用いる。熱拡散率計測の実現のために、連続光のCO₂レーザーを短パルスに整形し、試料空間に含ませた貴金属からの熱伝導により加熱される試料の温度履歴を計測する。この温度推移データを基に熱拡散率の決定を試みる。

4. 研究成果

(1) レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル技術では、レーザーの極小領域への集光によって生じる急激な温度勾配が、温度計測の信頼性を低下させることが長年問題視されている。本研究では、試料の両側から加熱を行う方式を採用した、CO₂レーザーを使った両面加熱装置の開発に世界で初めて成功した[引用文献①]。この装置開発の成功によって、加熱時の温度勾配は軽減され、高精度な温度計測が実現できるようになった。さらに、AO変調器を通すことで数100ナノ秒のパルスを整形することに成功し、熱拡散率計測に必要な瞬間加熱が可能となった。

(2) 熱拡散率計測では、熱伝導で推移する温

度履歴を計測するため、熱吸収体となる金属を試料空間に設置する必要がある。最適な熱吸収体を決定するための水と反応性しない金属を調査する実験を行った。反応性の低い貴金属である金、白金、イリジウムを含ませた水を、高压下で加熱した後にラマン分光分析を行ったところ、並進運動の水由来のピークが消失した。従って、これら全ての金属が有意に水と反応することがわかった[引用文献①]。

(3) 38-72 GPaまでダイヤモンドアンビルセルで加压した水を約1200-1800 KまでCO₂レーザーを使って加熱した。49 GPa以上の圧力で、加熱効率の不連続な変化を確認した。さらに、この変化が見られた温度は圧力の増加と共に徐々に上昇することがわかった。試料空間には水しか存在しないため、この不連続な変化は水の吸収率変化によって引き起こされたと考えられる。水のレーザー吸収は格子振動の共鳴によって起こることが知られている。そして、水の音速は、融解を通して不連続に減少することがわかっている。さらに、この変化が見られた温度は、Goncharov et al., Phys. Rev. L (2005)の融点とよく一致していた。以上の事実を考慮して、この変化が起こる温度を氷の融点と判断した[引用文献①]。

(4) 過去の計測が観察した氷の融解曲線の傾きの急激な増加は惑星内部に氷が存在する可能性を示唆していた。しかし、本研究で見積もられたさらに高压領域までの融解曲線は圧力の増加に伴って緩やかになり、72 GPaで5 K/GPaまで減少した。これは氷惑星の断熱温度勾配曲線より十分に緩やかであるため(図1)、氷惑星内部には氷が存在していないことを示唆している。

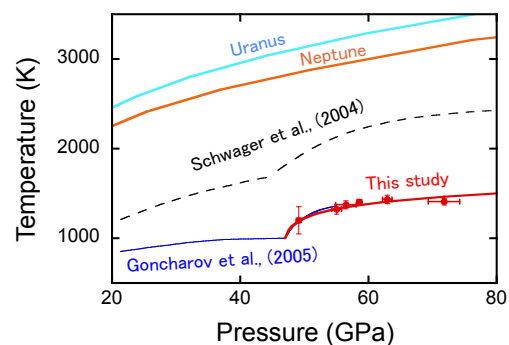


図1: 氷の融解曲線

(5) 本研究の氷の融点計測は、氷惑星内部の水が氷ではなく液体の水として安定に存在していることを明らかにした。氷惑星のマントルは水以外にもメタンやアンモニアで構成されている。メタンの融点は比較的lowく、マントル内の温度圧力条件では固体状態を保っていないことが知られている。一方で、アンモニアの融解曲線については、9 GPaまでしか明確に理解されていない。本研究では、

水と同様の方法で 36 GPa までの融点計測を行った。得られた融点は過去の 9 GPa までの精密計測の外挿曲線と非常によく一致しており、本研究で得られた融点も加えたデータをサイモンの式にフィットして得られた融解曲線は約 60 GPa と 70 GPa で海王星と天王星に交差することがわかった(図 2)。従って、これらの圧力以上の氷惑星内部では固体のアンモニアが存在しており、対流を抑制する働きが加わるため、非対流層を形成している可能性が高いことがわかった。この非対流層は、多重極磁場の生成に深く関わっているものとして、ダイナモモデルによって提唱されていたが、本研究で、アンモニアがこの非対流層を構成する有力な物質に該当することが明らかになった。

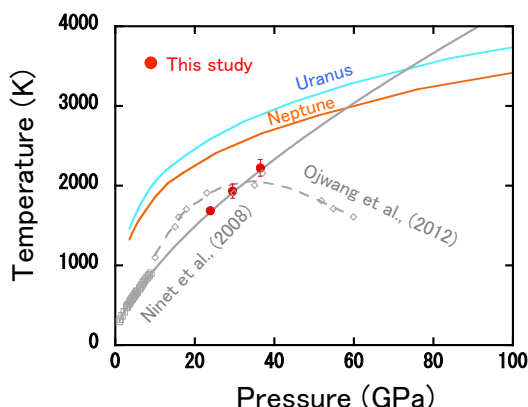


図 2: アンモニアの融解曲線

(6) 酸化マグネシウムは氷惑星の岩石コアに多く含まれる物質であるが、その融解特性については一致した見解が得られていない。本研究では加熱効率の観察に加えて、電子顕微鏡による回収試料の表面および断面の観察を行った。この観察で確認できる融解組織を MgO の融解判断基準に加えて大気圧から 30 GPa までの信頼性の高い融点を決定した。大気圧から 23 GPa の圧力範囲で取得した加熱効率は全て温度上昇の停滞が見られた。大気圧で見られたこの停滞の温度は 3010 ± 140 K であり、これは大気圧の MgO の融点とよく一致している。回収試料の FE-SEM による断面観察から、加熱中心に向かって放射状に結晶化した MgO 多結晶体が確認できた。この形態は融解金属の固化組織と酷似しており、融解した試料が選択的に高温方向に向かって再結晶化したことを示している。さらに、結晶内には、固化中に取り込んだと見られる Ar 内包物の痕跡が確認できた。以上の組織から、加熱効率の温度上昇の停滞が MgO の融解を示すシグナルであると判断して約 5000 K までの融点を決定した。レーザーの集中照射による超高温発生により、熱圧力の効果が無視できない。本研究では、Mie-Gruneisen の式とデバイモデルを用いてこの時の熱圧力を見積もった。本研究で得られた融点は、過去のレーザー加熱 DAC 実験のそれらより高い一方

で、理論計算の融解曲線とよく一致していた。

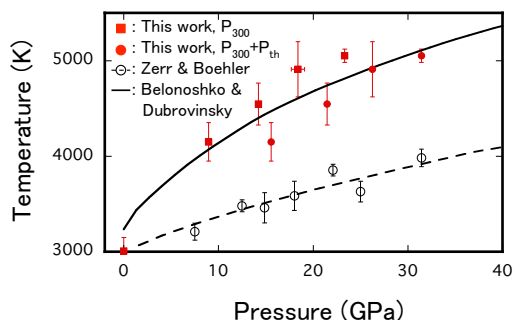


図 3: 酸化マグネシウムの融解曲線. P_{300} と P_{th} は室温下の圧力と熱圧力をそれぞれ表している。

(7) 過去のレーザー加熱実験で酸化マグネシウムの低い融点が得られた理由を探るために、過去の融点と同様の温度圧力を経験した回収試料の組織観察を行った。この観察から、回収試料は引張応力由来の塑性変形していることが確認できた。この引張応力は 3000 K を超える高温試料内に発生する熱圧力差によって生じていると考えられる。従って、過去の実験では、この塑性変形を試料の融解と誤って解釈していたことがわかった。

(8) 本研究により、惑星内部物質の不確定だった融解曲線を決定することに成功した。このことにより、惑星内の水、アンモニア、酸化マグネシウムの状態を明らかになり、多重極磁場を生成するダイナモ駆動にアンモニアの存在は大きく関わっていることがわかった。さらに、融解組織観察によって、高圧下の物質の融解挙動の詳細を調べることに成功した。この新たな手法を用いることで、これまでの見解の不一致を解決することに成功した。このように、同様の手法を駆使することによって、タンタルやモリブデン、フッ化リチウムなど、融解挙動が未解決である多くの物質の高圧下の融解特性を解明できる可能性を見出すことができた。今後、この研究を発展させることで、惑星科学のみならず、凝縮物性や材料科学分野でも重要なインパクトを与えられることが期待できる。

[引用文献]

- ① T. Kimura, Y. Kuwayama, T. Yagi, Melting temperatures of H₂O up to 72 GPa measured in a diamond anvil cell using CO₂ laser heating technique, The Journal of Chemical Physics, Vol. 140, 2014, pp. 74501

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① T. Kimura, N. Ozaki, T. Sano, T. Okuchi, T. Sano, K. Shimizu, K. Miyaniishi, T.

- Terai, T. Kakeshita, Y. Sakawa, R. Kodama, *P- ρ -T* measurements of H₂O up to 260 GPa under laser-driven shock loading, *The Journal of Chemical Physics*, 査読有, Vol. 142, 2015, pp. 164504, DOI:10.1063/1.4919052
- ② 宮西宏併、尾崎典雅、丹下慶範、木村友亮、坂和洋一、佐野孝好、土屋卓久、兒玉了祐、超高压下における酸化マグネシウムの屈折率計測、レーザー研究、査読有、Vol. 43、2015、pp. 41-45
- ③ T. Kimura, Y. Kuwayama, T. Yagi, Melting temperatures of H₂O up to 72 GPa measured in a diamond anvil cell using CO₂ laser heating technique, *The Journal of Chemical Physics*, 査読有, Vol. 140, 2014, pp. 74501, DOI:10.1063/1.4865252

[学会発表] (計 27 件)

- ① T. Kimura, Y. Kuwayama, S. Ohnishi, H. Ohfuji, A. Shinozaki, S. Machida, H. Hirai, T. Irifune, Double-sided CO₂-laser heating technique coupled with a diamond anvil cell apparatus, Joint AIRAPT-25 and EHPRG-53 International Conference On High Pressure Science And Technology, 2015年8月30日-9月4日, Madrid (Spain).
- ② T. Kimura, N. Ozaki, T. Sano, T. Okuchi, K. Shimizu, K. Miyanishi, T. Terai, T. Kakeshita, Y. Sakawa, R. Kodama, P-r-T data for H₂O up to 260 GPa under laser-driven shock loading, AGU fall meeting, 2014年12月15日-12月19日, San Francisco (USA).
- ③ 木村友亮、大藤弘明、西真之、30 GPa 5000 KまでのMgOの融点計測、第55回高压討論会、2014年11月22日-11月24日、徳島大学 常三島キャンパス(徳島県、徳島市)
- ④ 木村友亮、桑山靖弘、八木健彦、CO₂レーザーとダイヤモンドアンビルセルを用いた70 GPaまでの氷の融点計測、2014年11月22日-11月24日、徳島大学 常三島キャンパス(徳島県、徳島市)
- ⑤ T. Kimura, H. Ohfuji, M. Nishi, Melting experiments on MgO at high pressures using a CO₂ laser-heated diamond anvil cell, AOGS 11th Annual meeting, 2014年7月28日-8月1日、ロイトン札幌(北海道、札幌市)
- ⑥ T. Kimura, Y. Kuwayama, T. Yagi, Melting temperatures of H₂O up to 70 GPa measured in a CO₂ laser-heated diamond anvil cell, AOGS 11th Annual meeting, 2014年7月28日-8月1日、ロイトン札幌(北海道、札幌市)
- ⑦ 大西里佳、木村友亮、桑山靖弘、CO₂レーザー両側加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いたMgO-MgSiO₃系の熔融実験、JpGU Meeting 2014、2014年4月28日-5月2日、パシフィコ横浜(神奈川県、横浜市)
- ⑧ T. Kimura, Y. Kuwayama, Melting temperature measurements of water using a laser-heated diamond anvil cell technique with CO₂ laser, JpGU Meeting 2013, 2013年5月19日-5月24日、幕張メッセ国際会議場(千葉県、幕張市)
- ⑨ 大西里佳、木村友亮、桑山靖弘、地球深部部室の高温高压実験に向けたCO₂レーザー両側加熱装置の開発、JpGU Meeting 2013, 2013年5月19日-5月24日、幕張メッセ国際会議場(千葉県、幕張市)
- ⑩ 木村友亮、桑山靖弘、大西里佳、町田真一、篠崎彩子、平井寿子、CO₂レーザーを用いた両側DAC加熱装置の開発、第53回高压討論会、2012年11月7日-11月9日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府、豊中市)
- ⑪ T. Kimura, Y. Kuwayama, Melting temperature of water at high pressure measured in a laser-heated diamond anvil cell with CO₂ laser, AGU Fall Meeting 2012, 2012年12月3日-12月7日、San Francisco (USA).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センターHP

<http://www.grc.ehime-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 友亮 (KIMURA, Tomoaki)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・特定研究員

研究者番号: 50624540

(2) 研究協力者

桑山 靖弘 (KUWAYAMA Yasuhiro)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・助教

研究者番号: 00554015

大藤 弘明 (OHFUJI Hiroaki)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・准教授

研究者番号: 80403864