

平成 31 年 5 月 6 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05612

研究課題名(和文) 氷とアンモニアのメガパール領域での融点計測

研究課題名(英文) Measurements of melting temperatures of ice and ammonia in the Mbar regime

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・特別研究員

研究者番号：50624540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：CO₂レーザー加熱装置とブリュアン-ラマン散乱分光計測を組み合わせた複合計測システムを開発し、惑星内部環境下におけるアンモニアの弾性波速度計測とラマン分光分析を行った。高温高圧下のアンモニアのブリュアンスペクトル中に出現する、液体に由来する音速ピークの観察を基にして60 GPaまでのアンモニアの融点計測に成功した。2000 K、40 GPa以上のアンモニアは低い音速を持つ超イオン相であることがわかった。超イオンアンモニアは天王星、海王星内部に存在しているが、この物質が液体と同等の弾性特性を持っていることが示されたため、超イオン物質は惑星深部の対流抑制に寄与していないことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

天王星と海王星の惑星磁場は多重極磁場であることが知られているがその磁場生成メカニズムは明らかになっていなかった。惑星深部の対流が抑制される内部構造が磁場生成に関与していることが提案されているが、そのような非対流層が形成される原因は未解明である。本研究でアンモニアの超イオン相の弾性波速度の実験計測に初めて成功した。計測した超イオン相の弾性波速度は液体と同等であることが明らかになり、惑星深部の非対流層を形成する要因として提案されていた超イオン物質は対流の抑制に寄与していないことがわかった。

研究成果の概要(英文)：We have developed Brillouin-Raman scattering spectroscopy combined with CO₂ laser heating system and measured sound velocity and Raman spectra of ammonia under high pressure and temperature conditions corresponding to the planetary interiors. The melting temperatures of ammonia have been determined up to 60 GPa based on the observation of the Brillouin peaks derived from the sound velocity of the liquid phase. We found the superionic phase at 2000 K more than 40 GPa, which is ionized solid with the anomalously low sound velocity. The low sound velocity of the superionic ammonia, which is comparable to that of the liquid, suggested that the superionic components does not contribute on the suppression of the mantle convection.

研究分野：地球惑星科学

キーワード：アンモニア 融解 超イオン 天王星 海王星 ブリュアン散乱分光計測

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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。天王星と海王星といった氷惑星の磁場は、地球を含めた他の太陽系惑星とは形態が大きく異なっていて、多重極磁場であることが知られている。このような異質な磁場は構成物質の水やアンモニアの対流によって生成されているため、これらの物質の相関係と対流に関わる物性は磁場生成メカニズムと密接に関連している。第一原理計算は、水やアンモニアの酸素や窒素が固体でありながら、水素が液体のように振る舞う超イオン相が惑星内部に存在していることを予想し、この物質が多重極磁場の生成に深く関与していることを提案した。このように、水やアンモニアの超イオン相の安定領域と融解特性の決定は氷惑星の内部構造と磁場生成メカニズムを解明する上で非常に重要である。

2. 研究の目的

氷とアンモニアの融解曲線を決定し、惑星内部環境に近い温度圧力条件の水とアンモニアの相関係を決定する。

3. 研究の方法

ダイヤモンドアンビルセルで試料を圧縮した後、CO₂レーザーを照射して加熱を行い、惑星内部環境を再現する。従来、融解を含めた相転移を決定する有力な手法として、X線回折が広く用いられてきた。しかし、水やアンモニアにはX線で挙動が捕えにくい水素が多く含まれていることから、X線では融解や超イオン相を識別することが困難である。固体と液体との間には弾性特性に大きな違いがみられる。液体は剛性率を持たないので音速のS波成分(V_s)を持たない。また、固体よりもかなり低いP波成分(V_p)を持つことで知られる。このように、私は弾性特性の変化に注目した手法を相探索研究に新たに導入した。ブリュアン散乱分光法をCO₂レーザー加熱システムに導入し、高温高圧力下の弾性波速度計測を行う。さらに、ブリュアン散乱と同じ励起光レーザーを使ってラマン散乱分光法も同時に行える複合計測システムの開発を行った。この装置を用いて、超イオン相の存在が予想される温度圧力条件下のアンモニアの弾性波速度と原子結合状態の解析を行い、相関係の決定と、弾性特性の調査を行った。

4. 研究成果

図1は32 GPaのアンモニアのブリュアン散乱スペクトルを示している。室温化では固体相のV_p成分のブリュアンピークが観察された。2100 Kのブリュアンスペクトルは固体由来のピークよりも低周波数に位置する新しいピークが観察された。これは融解に起因する液体由来の音速ピークであることを示している。このことから、ブリュアン散乱計測を通してアンモニアの融点決定に成功した。

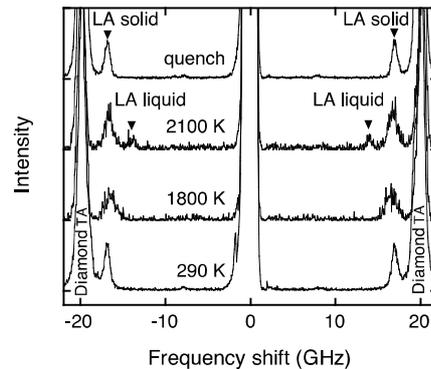


図1: 32 GPaのアンモニアのブリュアン散乱スペクトル (LA: Longitudinal Acoustic mode) (TA: Transverse Acoustic mode)

図2は32 GPaと42 GPaのレーザー出力と温度および縦波速度の関係を示している。32 GPaでは、低速度の液相が出現する時に、温度上昇の停滞(プラトー)が発生することがわかった。このプラトーは融解発生時に他の物質でも確認されている(Kimura et al., J. Chem. Phys., 2014, Kimura et al., Nat. Commun., 2017)。本研究ではこのブリ

ュアン散乱スペクトルで見られる液相の出現と温度プラトーが一致したことから、このプラトーの温度を基にして融点を60 GPaまで決定した。一方、42 GPaの縦波速度(V_p)プロファイルでは、温度プラトー(融解)発生前に低い速度を持つ新しい相が出現した。32 GPa, 2100 Kのラマンスペクトル、NH伸縮モードは単一モードを示していた(図3)。これは、分子性の液体であることを示している。一方、40 GPa以上の新しい相のNH伸縮モードは、非常にブロードなピークを示していた。これはアンモニア分

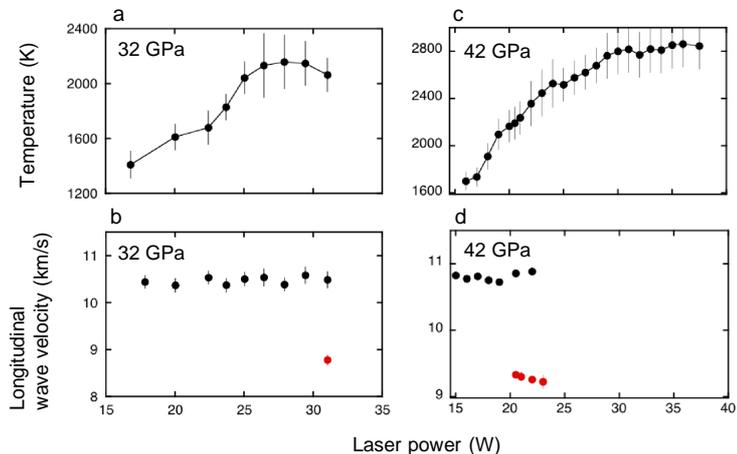


図2: レーザー出力と温度プロファイル (a,c) レーザー出力と縦波速度のプロファイル (b,d)

子内の水素結合が切れて、 NH_4^+ と NH_2^- にイオン化した状態であることを示している。したがって、42 GPa で確認された急激な速度減少は、イオン化したプロトンの拡散が窒素の格子結合を弱くすることでもたらされたと考えられ、この新しい相は超イオン相であることがわかった。

以上の方法で決定したアンモニアの相図を図 4 に示す。40 GPa までの融点は過去の外熱式 DAC 実験で高精度で決定された融解曲線の外挿と非常によく一致していた。40 GPa で融点の急上昇が見つかった。これは超イオン相への相転移に伴う固相のエントロピー増加によってもたらされたと考えられる。さらに、超イオン相と固相(III)の相境界は負の勾配を持っており、40 GPa, 2300 K は液体、固相(III)、超イオン相の三重点であることが図から示された。本研究で決定された融解曲線は天王星と海王星の内部曲線と交差することが示された。つまり、アンモニアの超イオン相が惑星深部に存在していることがわかった。

図 5 は 300 K と 2000 K の V_p の圧力依存性を示している。この図において 40 GPa 以下は液体、40 GPa 以上は超イオンの領域をそれぞれ示している。2000 K の V_p は、300 K のそれとほぼ同じ圧力依存性を持っており、超イオン相は液体とほとんど同じ音速を持つことがわかった。これは、超イオン相の剛性率は液体のように存在しないか、少なくともかなり低いことを意味している。本研究で決定された融解曲線から、アンモニアの超イオン相が氷惑星内部に存在している可能性が示されたが、本研究で示された超イオン相の低い音速は惑星深部に存在していたとしても、この物質が対流の抑制に寄与していない可能性があることを示唆している。これまでの研究で、メタンは惑星深部で水素とダイヤモンドに分解することがわかっている。このような分解生成されたダイヤモンドが惑星深部に沈殿してダイナモ生成を妨げるような安定成層を形成しているかもしれない。本研究では、アンモニアの融解挙動のみならず、超イオン相の安定領域を決定することに成功し、さらに超イオン相の弾性特性は液体に匹敵することが明らかになった。このことで、多重極磁場が観測されている天王星や海王星の磁場生成メカニズムの解明に近づく、重要な内部構造が明らかになった。

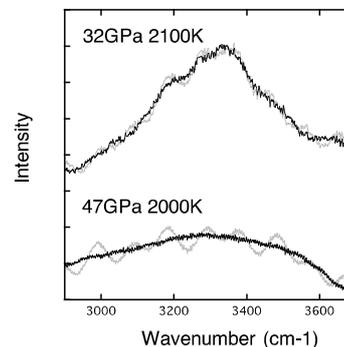


図3: 高温高圧下のアンモニアのラマンスペクトル

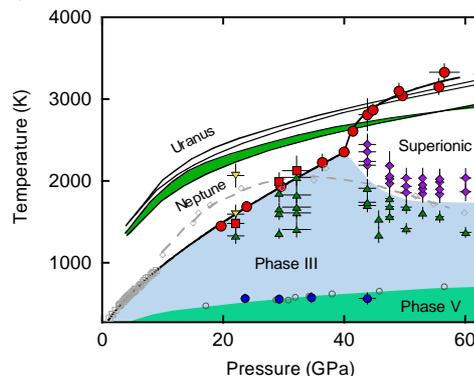


図4: アンモニアの高圧相図

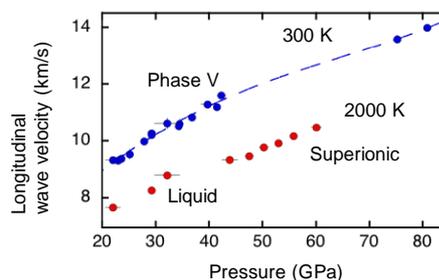


図5: 300 Kと2000 Kの縦波速度プロファイル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. **木村友亮**, レーザー技術の静・動的圧縮実験への応用、高圧力の科学と技術、日本高圧力学会、28号、pp. 131-138、2018
2. **T. Kimura**, H. Ohfuji, M. Nishi, and T. Irifune, Melting temperatures of MgO under high pressure by micro-texture analysis, Nat. Commun., Nature publishing group, vol. 8, 15735, 2017.
3. T. Sekine, N. Ozaki, K. Miyanishi, Y. Asaumi, **T. Kimura**, B. Albertazzi, Y. Sato, Y. Sakawa, T. Sano, S. Sugita, T. Matsui, and R. Kodama, Shock compression response of forsterite above 250 GPa, Sci. Adv., AAAS, vol. 2, pp. e1600157, 2016.
4. N. Ozaki, W. J. Nellis, T. Mashimo, M. Ramzan, R. Ahuja, T. Kaewmaraya, **T. Kimura**, M. Knudson, K. Miyanishi, Y. Sakawa, T. Sano, and R. Kodama, "Dynamic compression of dense oxide ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) from 0.4 to 2.6 TPa: Universal Hugoniot of fluid metals" Sci. Rep., Nature publishing group, vol. 6, pp. 26000, 2016.

〔学会発表〕(計 10 件)

1. **木村友亮**, 両側 CO_2 レーザー加熱システムを用いた MgO の高圧融点決定、光・量子ビーム科学合同シンポジウム、京都、2018年(招待講演)

2. **木村友亮**, 村上元彦, CO₂ レーザーと組み合わせたブリュアン-ラマン散乱分光システム, 第 59 回高圧討論会, 岡山, 2018 (ポスター).
3. **木村友亮**, レーザー技術の静・動的圧縮実験への応用, 第 58 回高圧討論会, 名古屋, 2017 年(招待講演)
4. **木村友亮**, 村上元彦, 超イオン NH₃ で形成される天王星と海王星の安定成層, 第 58 回高圧討論会, 名古屋, 2017 (口頭).
5. **T. Kimura**, H. Ohfuji, M. Nishi, and T. Irifune, Melting temperatures of MgO up to ~50 GPa determined by micro-texture analysis, JpGU-AGU Joint Meeting 2017, Chiba, Japan, 2017 (ポスター).
6. **T. Kimura**, H. Ohfuji, M. Nishi, and T. Irifune, Melting temperatures of MgO up to ~50 GPa by micro-texture analysis, International Joint Graduate Program Workshop in Earth and Environmental Science, Sendai, Japan, 2017 (ポスター).
7. **T. Kimura**, Melting curve of MgO under high pressure constrained by micro-texture observation, Gordon Research Seminar, Research at High Pressure, Holderness, USA, 2016(招待講演).
8. **T. Kimura**, H. Ohfuji, M. Nishi, and T. Irifune, "Melting temperatures of MgO under high pressure determined by micro-texture observation", AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 2016 (ポスター).
9. **木村友亮**, 坂和洋一, " 高圧下のタンタル(Ta)の誘拐直前の構造と融点の決定 ", レーザー研シンポジウム, 大阪, 2016 (ポスター).
10. **木村友亮**, " CO₂ レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルで計測されたアンモニアの融解曲線 ", 第 3 回愛媛大学先進超高压科学拠点(PRIUS)シンポジウム, 愛媛, 2016 (ポスター).

〔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://grc.ehime-u.ac.jp/>

スイス連邦工科大学チューリッヒ校

<http://mineralphysics.ethz.ch/>

6 . 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名：村上元彦

ローマ字氏名：Motohiko Murakami

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。