

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14422

研究課題名(和文) タイタンのミッシングメタンリザーバを解明するメタンハイドレート研究:拡散と粒成長

研究課題名(英文) Is the methane reservoir in Titan methane hydrate?

研究代表者

野口 直樹 (NOGUCHI, Naoki)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・助教

研究者番号：50621760

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：土星の衛星であるタイタンの内部にはメタンハイドレートの層が存在すると考えられている。このメタンハイドレートの存在量を推定するのに必要なメタンハイドレート中での分子の移動速度(分子拡散)や振動状態について実験的な研究を行った。その結果、タイタン内部の温度圧力条件でのメタンハイドレートに含まれるメタン分子の量や、水分子の移動速度(拡散係数)が分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

タイタンの大気中には2%のメタンが含まれており、探査によって発見されているアミノ酸前駆物質の原料であると考えられている。そのため、タイタンのメタンの存在量を確定し、メタンの循環過程を解明することは分子進化速度を解明するうえで重要である。この研究の成果は、タイタンにおけるメタンのリーザバ(貯蔵庫)であるメタンハイドレートの存在量を見積もるのに必要な基礎的なデータを実験によって導出したことである。

研究成果の概要(英文)：Infrared (IR) absorption and Raman spectra of CH₄ hydrate were measured under low temperature and high pressure in order to reveal the dynamics of CH₄ in the phase-I MH-I, -II (MH-II), and -III (MH-III) and their cage occupancies of CH₄ and hydration numbers. For the IR spectra of MH-I, the bands due to ro-vibrational transition appeared in the wavenumber region of the CH stretching (ν_3) mode of CH₄ in the M cage below 40 K. It is the evidence for the quasi-rotor behavior of CH₄. The ro-vibrational bands also were observed in the IR spectra of MH-II below 1.3 GPa. The shapes of the ν_1 and ν_3 band in the Raman and IR spectra of MH-II were drastically changed above 1.3 GPa. It suggests that the cage occupancy of the LL cage was changed from one to two by the dehydration at 1.3 GPa. The hydration number also changes from 5.36 ± 0.07 to 4.71 ± 0.22 . The double occupied state in the LL cage may be realized by the formation of the dimer of CH₄.

研究分野：地球惑星物質学

キーワード：メタンハイドレート タイタン 拡散 高圧 高圧水 メタン循環 振動分光

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

土星最大の衛星であるタイタンの大気中には 2% のメタンが含まれており、探査によって発見されているアミノ酸前駆物質の原料であると考えられている。そのため、メタンの循環過程を解明することは分子進化速度を解明するうえで重要である。大気中のメタンは、太陽からの紫外線と宇宙線によって光化学反応を引き起こし、徐々にエタンに変わっていく。実験によって決定される光化学反応速度に基づく試算では、メタン初期濃度 2% を仮定した場合、数千万年で完全に消失してしまうことになる。そのため、メタンのリザーバがタイタンのどこかに存在することが予想されるが、まだ定かではない。諸説あるなかで、リザーバの候補として有力なのがタイタン内部に存在が予想されているメタンハイドレート(MH)である(図 1)。実際にどれぐらいの量の MH がタイタンに埋蔵されているのかを明らかにするには、MH 層から大気中へのメタン放出量を実験で制約し、この量と光化学実験から分かっているメタンの消失速度との釣り合いから推定するしかない。もし、タイタン内部の温度圧力条件での、MH のメタンの自己拡散係数と平均粒径が分かれば、MH 層から大気中へのメタンフラックスを見積もることができる。

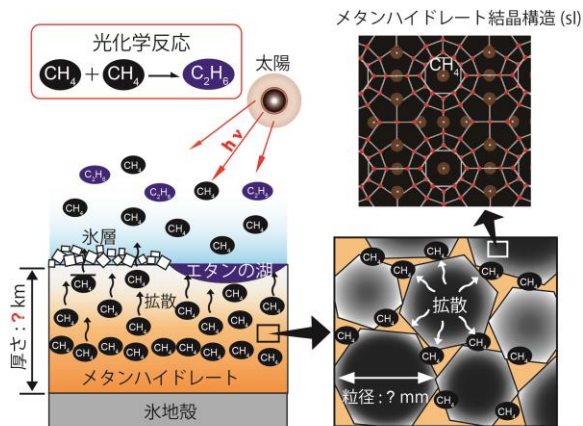


図 1. タイタンのメタン循環モデル

2. 研究の目的

本研究ではメタンハイドレート(MH)のメタン自己拡散係数と多結晶体の粒成長速度を実験によって決定し、タイタン表層条件での MH のメタンの自己拡散係数と平均粒径を推定する。それらの値に基づいて、タイタン大気中へのメタンフラックスを決定し、MH の埋蔵量を推定することを目的とする。また、振動分光学的手法によりメタンの振動状態についても調べ、自己拡散現象の微視的な素過程を支配するメタンの分子ダイナミクスに関する知見を得る。

3. 研究の方法

顕微ラマン分光法や顕微赤外分光法(IR)とダイヤモンドアンビルセル (DAC) を使って、MH 中の低温高圧下での振動状態について調べる。その後、DAC を使って同位体トレーサー拡散実験を実施する。同位体トレーサーのプロープとして、ラマン分光法と赤外分光法を用いる。拡散係数の温度圧力依存性を調べ、拡散の活性化エネルギーと活性化体積を決定する。これと並行して、放射光 X 線回折法を使って MH 多結晶体の粒成長その場観察実験を実施する。粒成長速度の温度圧力依存性を調べ、粒成長の活性化エネルギーと活性化体積を決定する。拡散実験と粒成長実験は、タイタンの中心に相当する圧力 6 GPa までの範囲で実施する。MH は 6 GPa までの圧力範囲で 3 種類の多形があることが分かっており、それぞれの相について拡散と粒成長のデータを取得する。

4. 研究成果

(1) MH 合成装置の立ち上げ

MH を合成するための低温高圧リアクターを立ち上げた。この装置を使って、 ~ 9 MPa, -15°C $\sim 5^{\circ}\text{C}$ の環境下で水—高圧ガス接触法や水—高圧ガス接触法により MH の合成が行えるようになった。リアクターの外部にモーターを設置し、それにマグネットを吊り下げ、リアクター内部のマグネット攪拌子が、モーターに同期して上下運動できるようにした。この工夫により、出発物質の水の界面が攪拌され、メタンガスと水の反応の効率がよくなり、MH の純度が向上した。また、合成した MH を分解させずに DAC に充填するために必要な低温試料充填装置も開発した。

(2) 赤外・ラマン分光測定用クライオスタットの開発

タイタン内部の低温高圧環境を再現するためには DAC 用のクライオスタットが必要になる。さらに、低温高圧下での MH の赤外スペクトルを得るためには、赤外顕微鏡のカセグレン鏡下にそのクライオスタットを設置しなければならない。そこで研究室に既存の液体ヘリウム連続フロー型クライオスタットを小型・軽量化して、赤外分光測定をできるようにした。カセグレン鏡の作動距離は約 6 cm であり、これに合わせてクライオスタットの真空ケースの厚みを 4.8 cm に薄くした。従来のものより厚みが 7 mm 薄い、クライオスタット用の CuBe 製 DAC も作製した。さらに、クライオスタットを光学レールの上に載せ、顕微赤外分光器と顕微ラマン分光器の間をスムーズに移動できるようにした。これにより、同一の温度圧力条件で赤外スペクトルとラマンスペクトルを測定できるようになった。

(3) MHの低温高压条件下での振動分光学的研究 ～メタン分子ダイナミクスとケージ占有率の圧力変化～

前述のクライオスタットを用いて、~8 GPa, 8~290 Kの温度圧力条件でMHの赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルを測定することができた(図2)。とくにMHの高圧相(II相, II'相, II相)の赤外吸収スペクトルはこれまでに測定されることがなかったが、この実験によって、メタン分子内振動の吸収バンドの温度変化が明らかになり、これまでに定かでなかったII相とII'相のメタンの分子ダイナミクスとケージ占有率を推定することができた。

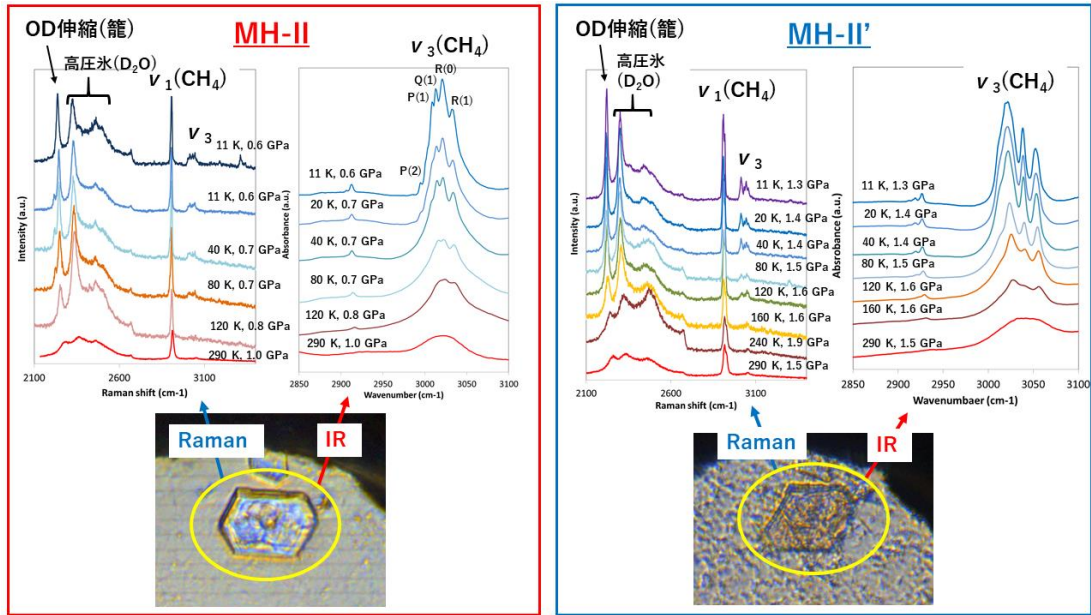


図2. メタンハイドレート(MH)の高圧相(左図: II相, 右図: II'相)の赤外(IR)/ラマンスペクトル

II相の40K以下の赤外吸収スペクトルにはメタンの回転振動遷移に起因する吸収バンドが現れており、メタンの回転運動が低温でも凍結していないことを示している。一方のII'相では回転振動遷移に起因する吸収バンドは確認できなかったが、ν₃モードの吸収バンドが160 K以下で複数に分裂する様子が測定された。これらの吸収バンドは、メタンの周囲のポテンシャルの違い、つまり、含まれているケージの大きさの違いによって振動数が変化し、複数に分裂していると考えられる。そのため、吸収バンドの面積比からケージ占有率を見積もることができた。

それから、低温下では、MHの籠構造を構成するH₂O(D₂O)分子のOH(OD)伸縮振動に起因するラマンバンドの強度が増大することが分かった。このOH(OD)伸縮振動のラマンバンドとメタンのν₁モードのラマンバンドの面積比から水和数も推定した。ケージ占有率と水和数は図3のようになり、LLケージを占有するメタン分子の個数がII相とII'相では1個から2個に変化していると考えられる。II相では、このLLケージ中のメタンはケージとの相互作用が小さいため、低温でも回転振動遷移が起こる原因になっている(Noguchi et al. in preparation)。

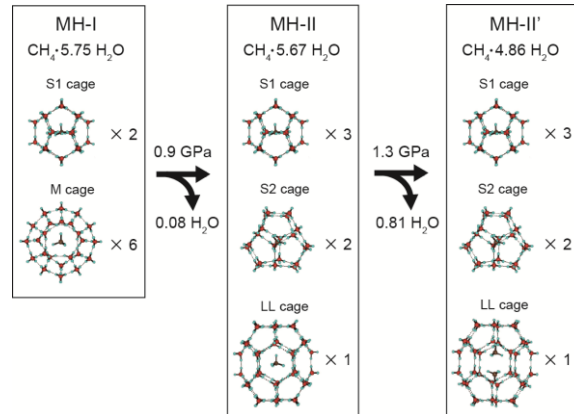


図3. MHのケージ占有率と水和数の圧力変化

(4) MHの自己拡散係数の測定

MHの拡散係数を測定する方法として、加藤ら[1, 2]によって開発されたDACと赤外分光法を使った高压拡散実験法に着目し、これを応用することにした(図4)。まず、MHの水素の拡散係数を測定することに成功した。DAC内に、D₂O置換したMHと通常のMHを重ね合わせて拡散対を作成し、重水素濃度の時間変化を反射赤外分光測定により決定した。実験によって得られた拡散係数は、同一温度圧力条件での高压氷の水素拡散係数より1桁小さいことが分かった。これは、

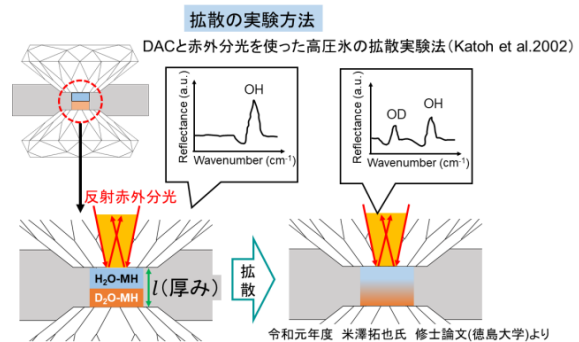


図4. DACを使った高压拡散実験方法

MH の籠構造を形成している水分子の水素結合強度が高圧氷に比べて強いことに起因すると考えられる。現在、この方法によりメタンの拡散係数を測定しようと試みているところである。

<参考文献>

- [1] E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, and K. Aoki, *Science* **295**, 1264 (2002).
- [2] K. Aoki, E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, and M. Sakashita, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 2472 (2003).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Noguchi Naoki, Okuchi Takuo	4. 巻 335
2. 論文標題 Rheological property of H ₂ O ice VI inferred from its self-diffusion: Implications for the mantle dynamics of large icy bodies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Icarus	6. 最初と最後の頁 113401 ~ 113401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.icarus.2019.113401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shunichi Kamata, Francis Nimmo, Yasuhito Sekine, Kiyoshi Kuramoto, Naoki Noguchi, Jun Kimura, Atsushi Tani	4. 巻 12
2. 論文標題 Pluto's ocean is capped and insulated by gas hydrates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Geoscience	6. 最初と最後の頁 407 ~ 410
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41561-019-0369-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 野口 直樹
2. 発表標題 Rheology of non-water ices inferred from diffusion coefficients: A compilation study
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019 年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤 拓也, 野口 直樹, 横井 優, 谷 篤史, 岡村 英一
2. 発表標題 メタンハイドレートの自己拡散係数の測定
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横井 優, 野口 直樹, 米澤 拓也, 徳永 友貴, 森脇 太郎, 池本 夕佳, 谷 篤史, 岡村 英一
2. 発表標題 メタンハイドレートの回転準位の圧力依存性
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野口 直樹, 岡村 英一
2. 発表標題 高圧下での氷の分子拡散ダイナミクス
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会 徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤 拓也, 野口 直樹, 横井 優, 谷 篤史, 岡村 英一
2. 発表標題 高圧氷とその関連物質の自己拡散係数とそのダイナミクス
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会 徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横井 優, 野口 直樹, 米澤 拓也, 徳永 友貴, 森脇 太郎, 池本 夕佳, 谷 篤史, 岡村 英一
2. 発表標題 圧力によるメタンハイドレートの回転準位の変化
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会 徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野口 直樹, 米澤 拓也, 横井 優, 徳永 友貴, 森脇 太郎, 池本 夕佳, 岡村 英一
2. 発表標題 赤外分光によるメタンハイドレート高圧相の分子ダイナミクス測定
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Naoki Noguchi, Yuki Fujii, Takahiro Saitoh and Hidekazu Okamura
2. 発表標題 High-pressure synthesis of doped black phosphorous
3. 学会等名 MISASA 2019 & CMC "Origin, Evolution & Dynamics of the Earth & Planetary Interior" (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野口 直樹, 米澤 拓也, 横井 優, 徳永 友貴, 森脇 太郎, 池本 夕佳, 岡村 英一
2. 発表標題 低温高圧下におけるメタンハイドレートの赤外分光測定
3. 学会等名 第29回光物性研究会論文集
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野口 直樹, 米澤 拓也, 横井 優, 徳永 友貴, 森脇 太郎, 池本 夕佳, 岡村 英一
2. 発表標題 メタンハイドレートの低温高圧下での赤外分光測定
3. 学会等名 第58回高圧討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 米澤 拓也, 野口 直樹, 岡村 英一
2. 発表標題 高压下における高压氷VI相の水素拡散係数の測定
3. 学会等名 第58回高压討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野口 直樹, 奥地 拓生
2. 発表標題 原子拡散から探る氷とその高压相のレオロジー
3. 学会等名 日本地球科学惑星連合2017年大会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野口 直樹, 奥地 拓生
2. 発表標題 ペルチ工冷却DACの開発と各種分光測定への応用
3. 学会等名 第58回高压討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Naoki Noguchi, Hidekazu Okamura, Yuka Ikemoto and Taro Moriwaki
2. 発表標題 High-pressure infrared studies of hydrous minerals and narrow-gap semiconductors at SPring-8
3. 学会等名 International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shunichi Kamata, Francis Nimmo, Yasuhito Sekine, Kiyoshi Kuramoto, Naoki Noguchi, Jun Kimura and Atushi Tani
2. 発表標題 An Interior Structure Model of Pluto that Solves its Geophysical and Geochemical Mysteries
3. 学会等名 Pluto System After New Horizons (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考