

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K14815

研究課題名（和文）氷惑星内部条件でのメタンとアンモニアの融解・分子解離挙動の解明と構造モデルの構築

研究課題名（英文）Experimental study of melting and dissociation behavior of methane and ammonia under high pressure and high temperature

研究代表者

門林 宏和（Kadobayashi, Hiroyasu）

公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・テニユアトラック研究員

研究者番号：10836414

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）：天王星や海王星のマントルは、主に水・メタン・アンモニアから構成されている。従来の実験的研究では、これらマントル物質の高温高圧挙動を調べることにより、氷惑星の内部構造が検討されてきた。しかし、それらは主に単一成分を扱うものであり、多成分系での研究例は極めて少ないのが現状であった。そこで本研究では、現実的な氷惑星マントルを再現した多成分系での高温高圧力実験を実施した。その結果、メタンの分子解離・重合条件が水の影響により大きく変化することが示され、特にC-O-H系においてはメタンからのダイヤモンドの生成条件が、メタン単一成分と比べて約1400 K低温側へ大きくシフトすることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題の実施により得られた成果は、より現実的な氷惑星内部における氷マントル物質の挙動の理解に役立つものであり、氷惑星の内部構造モデルの構築のみならず、氷惑星の特異な磁場の発現原因を探る上でも重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：The mantles of Uranus and Neptune are composed mainly of water, methane, and ammonia. Conventional experimental studies have investigated the internal structure of icy planets by examining the high-pressure and high-temperature behavior of these mantle materials. However, these studies have mainly dealt with single-component systems, and there have been very few studies of multi-component systems. In this study, high-pressure and high-temperature experiments were performed in multi-component systems that reproduces the mantle of an ice planet. The results show that the conditions for molecular dissociation and polymerization of methane are significantly affected by the influence of water. In particular, in the C-O-H system, the conditions for the formation of diamond from methane were found to shift about 1400 K lower than in the methane single-component system.

研究分野：惑星深部物質学

キーワード：天王星・海王星 高温高圧力実験 メタン ダイヤモンド

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 天王星や海王星は、探査機や分光学的手法、理論計算などから内部構造や構成物質が推定されており、大局的に外側から大気、マントル、岩石コアから成ると考えられている [e.g., 1]。また、これらの氷惑星の内部磁場は惑星中心からオフセットしており、さらに自転軸に対して大きく傾いた特異なものであることが知られている。このような磁場は、ダイナモ計算によりマントル下部のコア付近に対流の抑制された層が存在することで発現すると説明されている [2]。しかし、この層を構成する物質の特定には至っておらず、磁場の発現原因を探る上でも氷惑星の内部構造モデルの構築が求められている。

(2) 従来の実験的研究は技術的困難さから、そのほとんどが単一成分で行われており、実際の氷惑星の氷マントル条件を再現した C-O-H 系や C-N-O-H 系などの多成分系での実験はほとんど行われていなかった。したがって、多成分系での高温高圧力実験により氷惑星の氷マントル条件下において安定な物質を明らかにすることは、氷惑星の内部構造モデルの構築のみならず、氷惑星の特異な磁場の発現原因を探る上でも重要な課題となる。

## 2. 研究の目的

氷惑星内部に匹敵する高温高圧力下における C-O-H 系、及び C-N-O-H 系物質の挙動を調べることにより、氷惑星の氷マントル条件下においても安定な物質を明らかにする。そして、高温高圧力実験から得られた物質科学的知見を統合することにより、氷惑星の内部構造モデルの検討を行い、氷惑星の特異な磁場の発現原因を探ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 高温高圧力発生には、レーザー吸収体金属などの周囲物質が不要な抵抗加熱式ダイヤモンドアンビルセルと CO<sub>2</sub> レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを併用し、出発物質には氷惑星の氷マントル組成比を考慮し作成した混合物を用いた。

(2) 放射光その場 X 線回折 (SPring-8 BL10XU, KEK-PF BL-18C)、及びラマン分光により、高温高圧力下で生成した新奇物質の結晶構造や分子内振動の変化を調べ、氷惑星の氷マントル条件下においても安定な物質を検討した。また、脱圧回収後に高分解能電子顕微鏡により回収試料の微細組織観察と元素分析も実施した。これらの手法を駆使することにより新奇な高温高圧生成物の詳細を分子内振動、結晶構造、組織、及び化学組成から多角的に検討した。

## 4. 研究成果

本研究課題では、上述の手法による高温高圧力実験を最高 50 GPa、~4000 K まで実施した。その結果、C-O-H 系、及び C-N-O-H 系ともに一部の試料において、レーザー加熱による加熱中心部の黒色化が観察された (図 1)。この黒色化の原因を明らかにすべく、室温へ温度ク

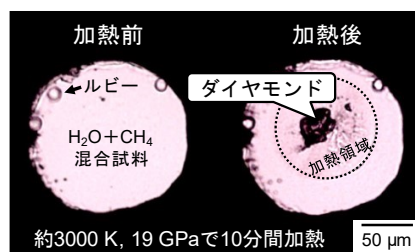


図 1. ダイヤモンドの生成による黒色化

エンチ後、SPring-8 BL10XU において黒色部に対して X 線回折を行ったところ典型的なダイヤモンドの回折線が得られた。加えて、ラマン分光により固体水素やメタンと水素から成る分子化合物の生成が示され、さらに脱圧回収後の固体生成物からは明瞭なダイヤモンドのラマンピークが得られた (図 2)。

これら高温高圧力実験により得られた結果から、 $\text{CH}_4$  の分子解離・重合条件は  $\text{H}_2\text{O}$  の影響により大きく変化することが示され、特に C-O-H 系においては  $\text{CH}_4$  からのダイヤモンドの生成条件が、 $\text{CH}_4$  単一成分での実験[e.g., 3]と比べて約 1400 K 低温側へ大きくシフトすることが明らかとなった (図 3) [4]。

さらに、本研究課題により明らかとなったダイヤモンドの生成温度圧力条件が、予測されている氷惑星の内部条件と重なることから、氷惑星の氷マントルでは、その上部領域においてもダイヤモンドの生成が起こり得ることが示され、それゆえ天王星や海王星の氷マントル内部では、ダイヤモンドが雨のように惑星中心部へと向かって降り注ぐ可能性が示唆された。

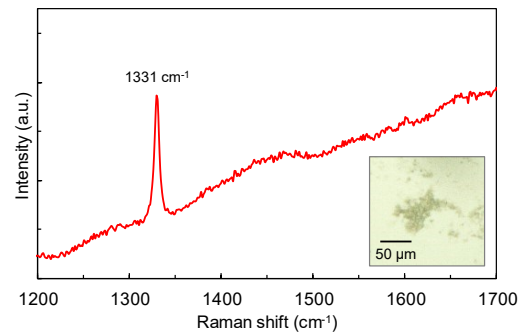


図 2. 回収したサンプルの典型的なラマンスペクトル

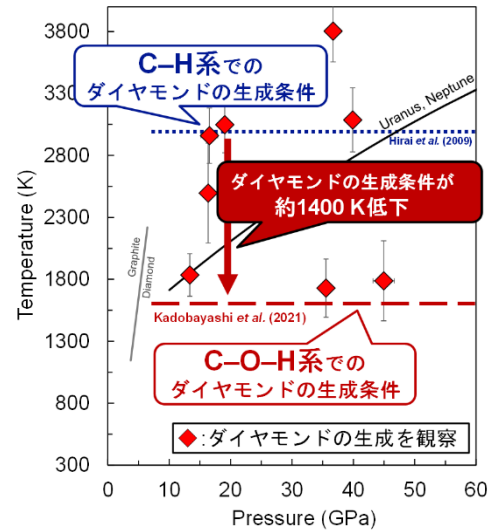


図 3. ダイヤモンドの生成条件

#### 〈引用文献〉

- [1] W. B. Hubbard *et al.*, *Science* 253, 648–651 (1991).
- [2] S. Stanley and J. Bloxham, *Nature* 428, 151 (2004).
- [3] H. Hirai *et al.*, *Phys. Earth Planet. Inter.* 174, 242–246 (2009).
- [4] H. Kadobayashi *et al.*, *Sci. Rep.* 11, 8165 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Kadobayashi Hirokazu, Ohnishi Satoka, Ohfuji Hiroaki, Yamamoto Yoshitaka, Muraoka Michihiro, Yoshida Suguru, Hirao Naohisa, Kawaguchi-Imada Saori, Hirai Hisako	4. 巻 11
2. 論文標題 Diamond formation from methane hydrate under the internal conditions of giant icy planets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 8165
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-87638-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Fukui Hiroshi, Kadobayashi Hirokazu, Abe Hirotaka, Takahashi Ryunosuke, Wadati Hiroki, Hirao Naohisa	4. 巻 156
2. 論文標題 Equation of states for dense ice up to 80 GPa at low-temperature conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 064504 - 064504
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0084278	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 門林宏和	4. 巻 30
2. 論文標題 室温超高压・高温高压下におけるメタンハイドレートの安定性と相転移機構	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 高压力の科学と技術	6. 最初と最後の頁 311
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 門林宏和	4. 巻 145
2. 論文標題 天王星と海王星の内部条件下におけるメタンハイドレートからのダイヤモンド生成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 NEW DIAMOND	6. 最初と最後の頁 26-27
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 Kadobayashi Hirokazu, Hirai Hisako, Ohfuji Hiroaki, Kawamura Hideaki, Muraoka Michihiro, Yoshida Suguru, Yamamoto Yoshitaka	4. 巻 124
2. 論文標題 Effect of Ammonia on Methane Hydrate Stability under High-Pressure and High-Temperature Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 10890 ~ 10896
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c09652	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 Kadobayashi Hirokazu, Hirai Hisako, Suzuki Keita, Ohfuji Hiroaki, Muraoka Michihiro, Yoshida Suguru, Yamamoto Yoshitaka	4. 巻 51
2. 論文標題 Sequential in situ Raman spectroscopy for observing dissociation behavior of filled ice Ih of methane hydrate at high pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Raman Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 2536 ~ 2542
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jrs.6012	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 Kadobayashi Hirokazu, Hirai Hisako, Machita Kenji, Ohfuji Hiroaki, Muraoka Michihiro, Yoshida Suguru, Yamamoto Yoshitaka	4. 巻 1609
2. 論文標題 High-pressure phase transition of methane hydrate in water-methane-ammonia system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012006 ~ 012006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/1609/1/012006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kadobayashi Hirokazu, Ohfuji Hiroaki, Hirai Hisako, Ohtake Michika, Yamamoto Yoshitaka	4. 巻 1609
2. 論文標題 Stability of methane hydrate at high-pressure and high-temperature of up to 40 GPa and 573 K	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012007 ~ 012007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/1609/1/012007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kadobayashi Hirokazu, Hirai Hisako, Ohfuji Hiroaki, Ohtake Michika, Muraoka Michihiro, Yoshida Suguru, Yamamoto Yoshitaka	4. 巻 152
2. 論文標題 Structural evolution of methane hydrate under pressures up to 134 GPa	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 194308 ~ 194308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0007511	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 Hirokazu Kadobayashi, Hisako Hirai, Yoshitaka Yamamoto	4. 巻 37
2. 論文標題 Retention of filled-ice structure of methane hydrate up to 134 GPa	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2019	6. 最初と最後の頁 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hirokazu Kadobayashi, Hisako Hirai, Yoshitaka Yamamoto	4. 巻 37
2. 論文標題 High-pressure X-ray diffraction study on the phase transition of methane hydrate in water-methane-ammonia system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2019	6. 最初と最後の頁 74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sakai Takeshi, Yagi Takehiko, Takeda Ryosuke, Hamatani Toshiki, Nakamoto Yuki, Kadobayashi Hirokazu, Mimori Hideto, I. Kawaguchi Saori, Hirao Naohisa, Kuramochi Keitaro, Ishimatsu Naoki, Kunitomo Takehiro, Ohfuji Hiroaki, Ohishi Yasuo, Irifune Tetsuo, Shimizu Katsuya	4. 巻 40
2. 論文標題 Conical support for double-stage diamond anvil apparatus	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 12 ~ 21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08957959.2019.1691190	査読の有無 無
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 Yagi Takehiko, Sakai Takeshi, Kadobayashi Hirokazu, Irifune Tetsuo	4. 巻 40
2. 論文標題 Review: high pressure generation techniques beyond the limit of conventional diamond anvils	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 148 ~ 161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08957959.2019.1704753	査読の有無 無
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 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 門林宏和、境毅、大西里佳、山本佳孝、村岡道弘、吉田卓、平井寿子、中野智志
2. 発表標題 氷惑星内部におけるダイヤモンドの生成条件の検討
3. 学会等名 第62回高压討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 門林宏和
2. 発表標題 天王星と海王星の内部におけるダイヤモンド生成の可能性
3. 学会等名 第8回愛媛大学先進超高压科学研究拠点(PRIUS)シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hirokazu Kadobayashi, Hisako Hirai, Hiroaki Ohfuji, Hideaki Kawamura, Michika Ohtake, Yoshitaka Yamamoto
2. 発表標題 Effect of ammonia on the stability of methane hydrate under high-pressure and high-temperature
3. 学会等名 JpGU Meeting
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 門林宏和, 平井寿子, 中野智志, 町田憲治, 大藤弘明, 川村英彰, 大竹道香, 山本佳孝
2. 発表標題 氷天体内部条件下におけるメタンハイドレートの高温高压安定性
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 町田憲治, 平井寿子, 門林宏和, 大藤弘明, 大竹道香, 山本佳孝
2. 発表標題 アンモニア存在下におけるメタンハイドレートの室温高压安定性
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三守秀門, 境毅, 門林宏和, 河口沙織, 平尾直久
2. 発表標題 Cavityつきアンビルによる高压下屈折率測定
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上田千晶, 入舩徹男, 國本健広, 有本岳史, 新名亨, 大藤弘明, 境毅, 門林宏和, 八木健彦, 河口沙織, 河口彰吾
2. 発表標題 グラッシーカーボンからのナノ多結晶ダイヤモンド合成と圧縮挙動
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 境毅, 門林宏和, 三守秀門, 中本有紀, 加良勇輔, 八木健彦, 河口沙織, 平尾直久
2. 発表標題 マルチメガパールにおける圧カスケールの相互比較
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirokazu Kadobayashi, Hisako Hirai, Kenji Machita, Hiroaki Ohfuji, Hideaki Kawamura, Michika Ohtake, Yoshitaka Yamamoto
2. 発表標題 High-pressure and high-temperature behavior of methane hydrate in water-methane-ammonia system
3. 学会等名 The 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirokazu Kadobayashi, Hisako Hirai, Hiroaki Ohfuji, Hideaki Kawamura, Michika Ohtake, Yoshitaka Yamamoto
2. 発表標題 High pressure and high temperature stability of methane hydrate in water-methane-ammonia system
3. 学会等名 The 57th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hisako Hirai, Hirokazu Kadobayashi, Naohisa Hirao, Yasuo Ohishi, Michika Ohtake, Yoshitaka Yamamoto
2. 発表標題 Phase transition mechanisms of methane hydrate under high pressure by time-resolved XRD and Raman spectroscopy
3. 学会等名 The 57th European High Pressure Research Group Meeting on High Pressure Science and Technology (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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------