

メタンハイドレートの post filled ice 構造の探査と惑星科学的意義

Exploring a Post Filled-ice Ih Structure of Methane Hydrate under high pressure and its implications of the icy planets

町田 真一 [1]; 平井 寿子 [2]; 八木 健彦 [3]

Shin-ichi Machida[1]; Hisako Hirai[2]; Takehiko Yagi[3]

[1] 筑波大・生命環境; [2] 筑波大 地球; [3] 東大・物性研

[1] Life and Environmental Sci., Tsukuba Univ; [2] Geoscience, Tsukuba Univ.; [3] Inst. Solid State Phys, Univ. Tokyo

本研究では、2GPa から 86GPa までの高圧下におけるメタンハイドレートの状態変化を調べた。

メタンハイドレートは、1GPa までは sl、2GPa までは sH、2GPa より高い圧力で filled ice Ih 構造をとることが明らかとなっているが、40GPa 以上の圧力における構造は不明である。また、理論計算では 100GPa まで filled ice 構造が存続し、50GPa、70GPa で水素結合が段階的に対称化することが示唆されている。よって、40GPa 以上の高圧実験により、超高圧下で filled ice 構造が存続するか、固体メタンと氷へ分解するか、あるいは新しい構造 post filled-ice 構造が存在するかを調べた。あわせて、filled ice 中のメタン分子や水分子内の振動状態も調べた。

高圧発生装置にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、圧力測定はルビー蛍光法によった。試料にはメタンハイドレートの粉末試料を用いた。試料の加圧および減圧過程において、実体顕微鏡観察、X 線回折および Raman 散乱分光によって評価を行った。また、CO₂ レーザーによって試料の加熱を行い、高温高圧下におけるメタンハイドレートの状態変化を調べた。

高圧実験の結果、実体顕微鏡下では圧力に伴う状態変化は見られなかった。X 線回折実験では、40GPa 付近で filled ice 構造のものとは異なる、新しい回折線が観察された。このことから、メタンハイドレートが 40GPa 以上で、filled ice 構造とは異なる構造をとることが明らかとなった。Raman 分光では、メタンの分子内振動が十数 GPa、40GPa 付近で変化することが明らかとなり、メタンの状態変化が観察された。

これらの変化は、メタンハイドレート filled ice 構造が固体メタンと氷へ分解したことはないことを、以下の実験で確かめた。固体メタンの単体の高圧実験を行い、X 線回折と Raman 分光で評価した。この結果、固体メタンの X 線回折パターンと Raman スペクトルは、メタンハイドレートのものとは全く異なっていた。

X 線回折実験より明らかとなった、メタンハイドレートの 40GPa 以上の新しい構造は、X 線回折における回折線の本数が少ないことから、詳しい解析を行うことはできなかった。しかし 40GPa で対称の低下が示唆された。

十数 GPa におけるメタンの振動状態の変化は、X 線回折においてはこの圧力下で変化が観察されなかったため、filled ice 構造は維持したまま、その構造内での、メタンの分子状態の変化であると考えられる。filled ice 構造内では、もともとメタンの分子間距離はファンデルワールス直径より小さい。また、圧力の増加により filled ice 構造内でメタン分子や水分子が接近し、特異的な配置をとったことによって相互作用が生じて、これに誘起された変化であると考えられる。40GPa 付近における変化は、水素結合対称化に呼応したメタンの振動状態の変化である可能性がある。

50~80GPa、数百度の温度圧力条件で、加熱実験を行った結果は、加熱後においてもメタンハイドレートが分解することなく、存続することが確認された。この条件は、天王星や海王星などの外惑星内部の、推定される温度圧力に匹敵し、これらの惑星内部にメタンハイドレートの filled ice あるいは post filled-ice 構造が存在している可能性が示された。