

ガスハイドレートと地球惑星科学

理化学研究所 基幹研究所 戒崎計算宇宙物理研究室
飯高敏晃 tiitaka@riken.jp <http://www.iitaka.org/>

1. 惑星とガスハイドレート

地球を含む太陽系の惑星は、約 46 億年前に宇宙のガスと塵が集まってできたと考えられている。Si, Fe, Ni, Al, Ar, Mg, Ca, H₂, H₂O, NH₃, CH₄ などの元素や分子が含まれる。太陽に近い水星、金星、地球、火星では、水、メタン、アンモニアなどの揮発性分子が凝縮するには温度が高すぎたため、おもに金属や岩石から構成される。水素は宇宙最多の元素であるが、地球は小型の岩石型惑星なので重力が弱くその形成過程で大気中の水素分子は宇宙へ拡散し、現在では水素は水(H₂O)や含水鉱物(OH 基)などの化合物あるいは鉱物やマグマ中の不純物として存在する。それに対して、木星から外側の惑星は、凝集して固体になった揮発性物質を取り込み、大きな質量を持つようになった。木星型惑星(木星・土星)は、その強大な重力で周囲の水素やヘリウムガスを取り込み巨大ガス惑星となった。木星型惑星の氷衛星や天王星型惑星(天王星・海王星)は、形成時に十分なガスを取り込めず、おもに水、メタン、アンモニアなどの氷から構成される。さらに太陽系外惑星もこの十数年間に多数見つかった。太陽系外惑星の大きさ、成分構成、中心星までの距離は太陽系内惑星に比べて遥かに多様性に富んでいる。例として図 1 に 2009 年に Charbonneau らが Nature に報告した GJ 1214b という水が豊富な大型惑星内部の予想図を示す[1,2]。外側から順に水素ガス、水、珪酸塩、鉄とニッケルの層となっている。

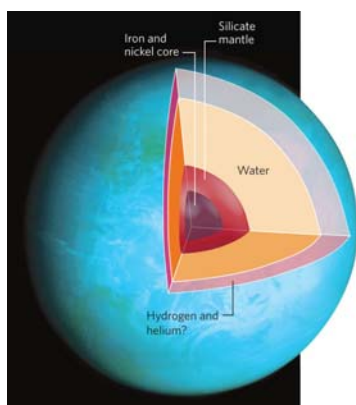


図1 水惑星 GJ 1214b [1,2]

現代の惑星研究は、(1) 観測・探索による天文研究、(2) ダイヤモンドアンビルセルやレーザー加熱を使った高圧実験研究、(3) 第一原理分子シミュレーションに基づく分子シミュレーション研究からなる(図 2)。この三者連携の研究は、すでに地球鉱物に対する高圧 X 線回折実験において大きな成功を収めている[3,4]。いま地球惑星科学の対象は地球からガス惑星、氷惑星、さらには太陽系外惑星へと広がりつつある。新学術領域研究「高温高圧中性子実験で拓く地球の物質科学」では、高圧実験用中性子ビームラインを東海村の J-PARC に建設中である[5]。中性子線では、X 線では難しかった水素の位置、フォノン、磁性などの観測に新たな発展が期待される。我々の研究目的は、惑星をつくる元素や分子およびその複合物である鉱物やガスハイドレートなどの高圧力下での構造と物性を第一原理分子シミュレーションにより明らかにすることである。

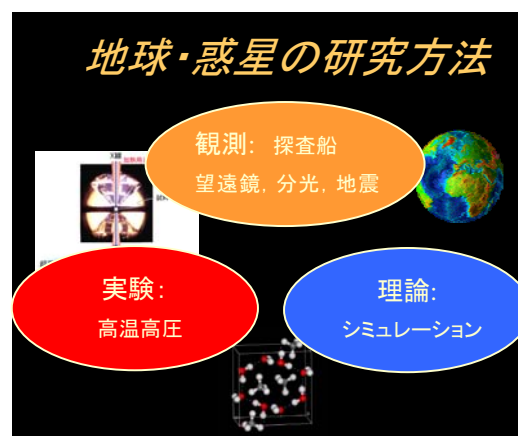


図2 地球・惑星の研究方法

2. メタンハイドレート(火星・タイタン・エンケラドゥス)

探査船により土星の最大の衛星タイタンや火星の大気中に相当量のメタンが測定されている[6]。大気中のメタンは太陽光によりすぐに光分解してしまうので、惑星のどこかにメタンの供給源があるはずだ。第一の可能性は、メタン生成菌のような生物起源である。第二は、蛇紋岩化作用のような地学起源である。地球ではメタン排出の 9 割以

上が生物起源であり, 地学起源のものはわずかだ。ひょっとすると火星やタイタンに生命が存在するのではと推測される所以である。第三の可能性として, 地殻やマントルに貯蔵されているメタンハイドレート(MH)起源が考えられる。地球では, あるとき地球最深部ポストペロプスカイトから成るD”層付近で高温のマントル上昇流が発生した。上昇流は地殻に到達すると深海底に堆積したメタンハイドレートを融解させメタンガスを大量放出させた[7]。メタンには二酸化炭素の約20倍の温暖化効果があり, 気候を激変させ生物種の95%が絶滅した[8]...とされている。

タイタン形成史の従来理論[9]によると, タイタン内部のメタンハイドレートは圧力1~2 GPaで氷とメタンに分解, メタンは大気中に放出され光分解されるはずである。これではタイタン大気に含まれる大量のメタンの謎を説明できない。タイタン大気をはじめ木星・土星系の謎を解明するために, 1997年にNASAとESAは国際共同研究プロジェクトとして探査船Cassini-Huygensを打ち上げた[10]。

いっぽう地上の実験では, 2001年にLovedayら[11,12]がX線および中性子線回折実験により室温高圧下のメタンハイドレートが作る未知の構造を発見した。従来のカゴ構造メタンハイドレート(sI型, MH-I)を加圧すると, 約0.8 GPaでMH-II (sH型, カゴ構造) 約1.9 GPaでMH-III (氷構造) という高圧相に転移し, MH-IIIは10 GPa以上まで安定であった。平井ら[13]とChouら[14]も同様な結果を得ている。MH-I, MH-IIでは, 水分子が水素結合して作るカゴ構造にメタン分子が閉じ込められているのに対し, MH-IIIではカゴ構造の代わりに氷構造を作り, その隙間にメタン分子が詰まっている。氷構造はカゴ構造よりも隙間が少なく体積が小さいので高圧下でより安定になる。平井・町田らは最近メタンハイドレートが室温で86 GPaまで存在するという実験結果を報告している[15]。これらの高圧相の発見により, メタンガスがタイタンの氷マントル内に100 km厚程度のメタンハイドレート層として貯蔵され, そこから放出され続けている可能性が出てきた[11]。

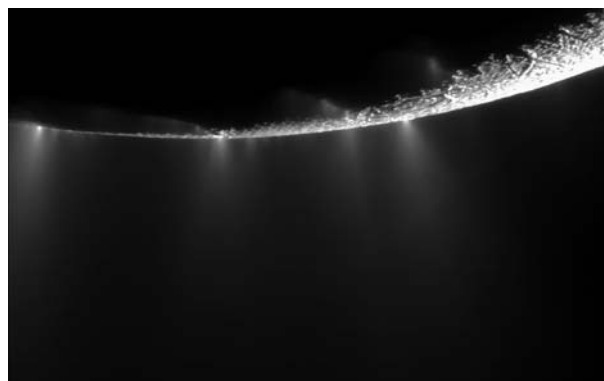


図3：土星の衛星エンケラドゥスの南極付近で氷の粒子および水蒸気を噴出しているひび割れ(Tiger Stripe) NASA/JPL提供[38]

<http://www.youtube.com/watch?v=rBhAPz5pqYg>

カッシーニ探査船は, 2005年に土星のもう一つの衛星エンケラドゥスの南極付近で氷の粒子および水蒸気を噴出しているひび割れ(Tiger Stripe)を発見した(図3)[38]。これは, 地下に巨大なガスハイドレートの塊があって, それが分解するとき引き起こされる現象であると考えられる[39]。

このようなメタンハイドレートの重要性にもかかわらず, メタンハイドレートの基礎物性は未解明の謎に満ちている。どのような温度圧力範囲でメタンハイドレートの各相は安定に存在するのか。とくにMH-IIIは何GPaまで安定か(安定性の謎)。そのとき水分子とメタン分子はどんな構造をとるのか(構造の謎)。メタンハイドレート各相はどのように結晶化し, そして分解するのか(生成分解の謎)[16]。メタンハイドレートは光をどう吸収反射するのか(スペクトルの謎)。高圧下で水分子はどこまで分子でいられるか(水素結合対称化の謎)などなど。

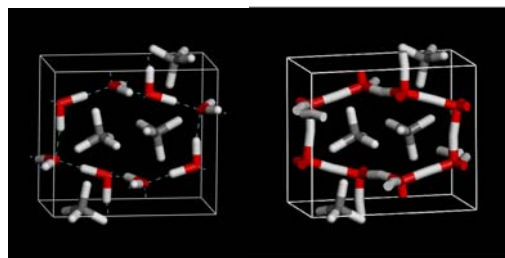


図4：MH-IIIにおける水素結合対称化。(左)2GPa, (右)80GPa。

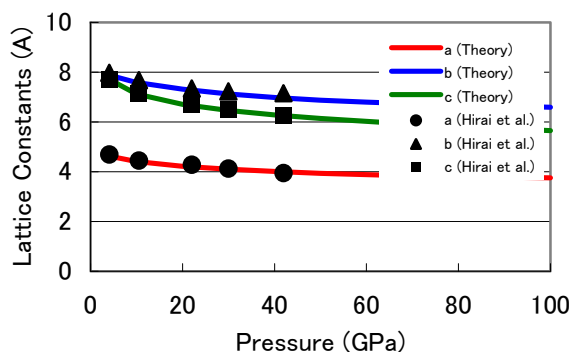


図5: MH-III の格子定数: 実線は第一原理分子シミュレーションによる理論値[18]. 記号は平井らの測定値[15].

メタンハイドレート各相の結晶構造は, X 線・中性子線回折により測定される. 実験で得られた回折データから, 結晶対称性, 格子定数, 原子位置を推定するのだ. それでも明確に決まらないときは第一原理分子シミュレーション[17]が力を発揮する. 本計算[18]では周期的境界条件・Vanderbilt型擬ポテンシャル・平面波基底展開による, 絶対零度・定圧下での第一原理分子シミュレーションを用いた. 交換相関相互作用には GGA-PBE 汎関数を用いた. 図4は MH-III の結晶構造である. 水分子の配向は秩序相を仮定した. MH-III の格子定数の計算結果を平井らの X 線回折による実験値[15]とともに図5に示す. 数 GPa から 42 GPa の圧力範囲で両者は良く一致していて, 実験およびモデルの妥当性を支持している.

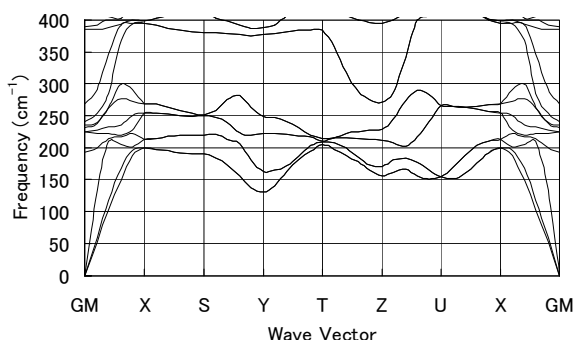


図6: MH-III 相の 80 GPa におけるフォノン分散図 [18] (密度汎関数線形応答理論[22]により計算).

さて, MH-III はどこまで高圧で安定だろうか. 氷の X 相が 170 GPa 以上まで安定である[19,20]ことと比較して大変興味深い問題である. 最近, 町田らはメタンハイドレートを 86 GPa まで観測し

ている[15]. 図6は, MH-III の基準振動を密度汎関数線形応答理論[22]を用いて計算し, 波数の関数として表したものである. 全ての基準振動の振動数が正の実数となっていて, 絶対零度 80 GPa の MH-III 結晶が原子位置の微小変位に対して安定であることを示している[21]. このことは MH-III が低温でこの圧力まで安定に存在する可能性を示唆しているが, 有限温度($T > 0$)における厳密な安定性(熱力学的安定性)に関しては今後の実験的理論的研究が待たれる. それにしても, 他のガスハイドレートに比べてなぜメタンハイドレートだけが超高压まで安定なのかその理由はいぜん謎のままである. メタンハイドレートとは実に不思議な物質である.

MH-III が数十 GPa まで安定であるとする, 水素結合の対称化という面白い現象が観測されるはずである. 高压下の氷では水素結合の「対称化」が起きることが知られている[23-29]. 水素結合している水分子の酸素原子の周りには, 4 個の水素原子が存在する. その酸素原子に近い 2 個は酸素原子と共有結合をして水分子 H_2O を形成し, 隣の酸素原子と水素結合を形成する. その酸素原子から遠い 2 個は隣の水分子に属し, その酸素原子とは水素結合をしている. 加圧により酸素原子間距離が短くなると, 酸素水素間距離の違いがだんだんなくなり, 水素原子は二つの酸素原子の中央に存在するようになるのだ(図4右). メタンハイドレートでは, この水素結合の対称化が MH-III で約 40-70 GPa で起きると予測される. そこで MH-III を使えば氷よりもはるかに低压で容易に水分子の水素結合対称化を研究できると期待される. ここで水素結合に対する温度効果について触れておこう. 室温高压下での氷の対称化[19]の説明として, Benoit らは「三段階説」を提唱した[20]. 圧力の上昇により, 水素原子が一つの分子に束縛されている「分子状態」, 熱エネルギーにより水素原子がポテンシャル障壁を乗り越えて分子間を行き来する「イオン化状態」, 水素原子が酸素原子間の中心に位置する「対称化状態」と遷移するという説だ. 酸素原子間距離に基づく議論および有限温度分子動力学の結果によれば室温の MH-III では約 40 GPa でイオン化, 約 70 GPa で対称化が起ると推定される[18]. すなわち MH-III でも三段階説が有効であると考えられる.

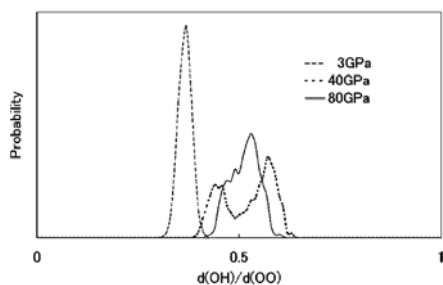


図7 MH-III相における水素結合の動的対称化 (イオン化) <http://www.iitaka.org/mh.html>

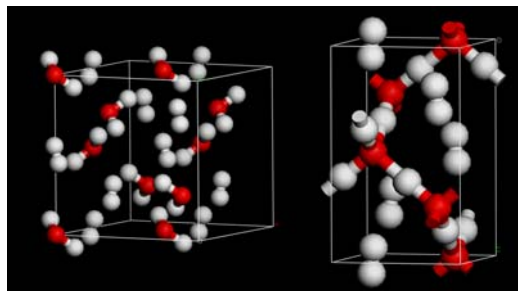


図8 氷型水素ハイドレート(C₂相)の結晶構造 (左)10GPa (右)40GPa

3 水素ハイドレート (そして太陽系外惑星へ)

化石燃料に代わる環境に優しい燃料として水素が注目されている。水素を安全かつ効率的に貯蔵するための水素貯蔵物質の開発が急がれている。カゴ型の水素ハイドレートは水素貯蔵物質の候補として注目されている。カゴ型水素ハイドレートの発見当初は、249 K で 220 MPa の低温高压でのみ安定とされたが[30]、最近になって他の大きなゲスト分子との二成分ハイドレートとすることによって低い圧力でも水素ハイドレートを形成できることがわかり、実用化へ向けての研究が盛んに行われている[31]。

木星型惑星には、水素が多量に存在するので温度圧力条件が合えば氷型水素ハイドレート[32,33]が形成される可能性がある。水素ハイドレートもメタンハイドレートと同様に、非常に高い圧力まで安定であることがフォノン計算[34] および実験[35]により確かめられている。水素結合対称化は、第一原理分子シミュレーションの結果によると 40 GPa から 60 GPa で起こる。

このような性質は希ガスハイドレート[36]では見られない。どうやらメタンハイドレート高压相と水素ハイドレート高压相には、高压での安定性に関する、まだ理解されていない共通点があるようだ。水素の量子効果、同位体効果、秩序化など、今後のハイドレート研究の発展が楽しみである。

4 まとめ

近年における惑星科学、高压実験、計算物質科学の発展にともなって、鉱物中の水素、宇宙における氷[37]やガスハイドレートを扱う「次世代鉱物学」は、ますます発展し面白くなる分野であろう。科研費新学術領域研究「高温高压中性子実験で拓く地球の物質学」計算班では近々公募研究を募集する予定である。分子シミュレーションを武器にこの分野に飛び込もうという諸君の活躍を期待したい。

参考文献

- [1] G. Marcy, Nature 462, 853 (2009).
- [2] D. Charbonneau, Nature 462, 891 (2009).
- [3] 理研八十八年史 p.195 (SPRing8,地球科学) <http://www.riken.go.jp/r-world/info/release/riken88/book/riken88-02-02.pdf#page=41>
- [4] T. Iitaka et al., Nature 430, 442 (2004). <http://www.iitaka.org/ppj.html>
- [5] 科研費新学術領域研究「高温高压中性子実験で拓く地球の物質科学」 <http://www.iitaka.org/~neutron/theory.html> <http://yagi.issp.u-tokyo.ac.jp/shingakujutsu/> 科研費学術創成研究「強力パルス中性子源を活用した超高压物質科学の開拓」 <http://www.eqchem.s.u-tokyo.ac.jp/kenkyu/gakujyutu/>
- [6] S.K. Atreya, Scientific American 256, 42 (2007). http://anon.nasa-global.edgesuite.net/anon.nasa-global/ccvideos/GSFC_20090115a_marsmeth.aspx http://www.nasa.gov/mission_pages/mars/news/marsmethane.html http://www.nasa.gov/mission_pages/cassini/main/index.html
- [7] H. Svensen, S. Planke, A. Malthe-sorensen, B. Jamtveit, R. Myklebust, T.R. Eidem, S. S. Rey, Nature 429, 542 (2004).
- [8] C. H. Lo, S. L. Chung, T. Y. Lee, G. Y. Wu, Earth and Planetary Science Letters 198, 449 (2002). <http://www.youtube.com/watch#!v=8oOiRvIYEtl>
- [9] J.I. Lunine and D.J. Stevenson, Astrophys. J. Suppl. 58, 493 (1985).
- [10] Jet Propulsion Laboratory, NASA.

<http://saturn.jpl.nasa.gov/>

<http://www.youtube.com/watch?v=LNW4-4uq2C8>

- [11] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, M. Guthrie, S.A. Belmonte, D.R. Allan, D.D. Klug, J.S. Tse, Y.P. Handa, *Nature* 410, 661 (2001).
- [12] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, M. Guthrie, D.D. Klug, J.S. Tse, *Phys. Rev. Lett.* 87, 215501 (2001).
- [13] H. Hirai, Y. Uchihara, H. Fujihisa, M. Sakashita, E. Katoh, K. Aoki, K. Nagashima, Y. Yamamoto, T. Yagi, *J. Chem. Phys.* 115, 7066 (2001).
- [14] I.M. Chou, A. Sharma, R.C. Burruss, R.J. Hemley, A.F. Goncharov, L.A. Stern, S.H. Kirby, *J. Phys. Chem. A* 105, 4664 (2001).
- [15] H. Hirai, T. Tanaka, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, *Phys. Rev. B* 68, 172102 (2003); S. Machida, H. Hirai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Yagi, *Phys. Earth & Planet. Interiors* 155, 170 (2006); S. Machida, H. Hirai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, T. Yagi, *Phys. Chem. Minerals* 34, 31 (2007).
- [16] M.R. Walsh, C.A. Koh, E.D. Sloan, A.K. Sum, and D.T. Wu, *Science* 326 (5956), 1095 (2009).
http://www.youtube.com/watch?v=SWd_6EaX0Zg
<http://www.youtube.com/watch#!v=A12AEInRYTc>
- [17] T. Ikeda and K. Terakura, *J. Chem. Phys.* 119, 6784 (2003).
- [18] T. Iitaka, T. Ebisuzaki, *Phys. Rev. B* 68, 172102 (2003).
- [19] P. Loubeyre, R. LeToullec, E. Wolanin, M. Han, D. Hausermann, *Nature* 397, 503 (1999).
- [20] M. Benoit, A.H. Romero, D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* 89, 145501 (2002).
- [21] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Dover, 1998.
- [22] X. Gonze, *Phys. Rev. B* 55, 10337 (1997).
<http://www.abinit.org/>
- [23] A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, M.S. Somayazulu, R.J. Hemley, H.K. Mao, *Science* 273, 218 (1996).
- [24] K. Aoki, H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa, *Phys. Rev. B* 54, 15673 (1996).
- [25] A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, H. Mao, R.J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* 83, 1998 (1999).
- [26] V.F. Petrenko, R.W. Whitworth, *Physics of*

Ice, Oxford University Press, 1999.

- [27] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, 1997.
- [28] 高圧力の科学と技術, 10, No.1, (2000). <水素結合>特集号.
- [29] M. Benoit, D. Marx, M. Parrinello, *Nature* 392, 258 (1998).
- [30] W.L. Mao, H.K. Mao, A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R.J. Hemley, M. Somayazulu, Y. Zhao, *Science* 297, 2249 (2002).
- [31] L.J. Florusse et al., *Science* 306, 469 (2004).
- [32] L. Hakim, K. Koga, H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 104, 115701 (2010).
- [33] T. Okuchi et al., *Phys. Rev. B* 75, 144104 (2007).
- [34] J. Zhang, J.L. Kuo, T. Iitaka, *Physics and Chemistry of Ice*, Sapporo (2010).
<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/PCI-2010/>
- [35] S. Machida, H. Hirai, T. Kawamura, Y. Yamamoto, and T. Yagi, *J. Phys.: Conf. Ser.* 215, 012060 (2010).
- [36] H. Shimizu, S. Hori, T. Kume, S. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.* 368, 132 (2003).
- [37] <http://www.iitaka.org/ice.html>
- [38] C. C. Porco et al., *Science* 311, 1393 (2006); J. R. Spencer et al., *Science* 311, 1401 (2006); C. J. Hansen et al., *Science* 311, 1422 (2006); R. H. Brown et al., *Science* 311, 1425 (2006); F. Spahn et al., *Science* 311, 1416 (2006); J. H. Waite Jr. et al., *Science* 311, 1419 (2006).
<http://www.youtube.com/watch?v=rBhAPz5pqYg>
- [39] L. J. Florusse, C. J. Peters, J. Schoonman, K. C. Hester, C. A. Koh, S. F. Dec, K. N. Marsh, and E. D. Sloan, *Science* 306, 469 (2004).

著者紹介



飯高敏晃(博士(理学)): [経歴] 1990年早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了, 早稲田大学助手, 学振 PD, 理研 PD を経て, 1998年より理化学研究所研究員, 現在に至る。 [専門] 計算物理。 [趣味] 散策