

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17H03535

研究課題名（和文）メタンハイドレート分解メカニズムの解明

研究課題名（英文）Study of Methane Hydrate Decomposition

研究代表者

竹家 啓 (Takeya, Kei)

分子科学研究所・社会連携研究部門・チームリーダー

研究者番号：70515874

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000円

研究成果の概要（和文）：次世代のエネルギー資源として期待されているメタンハイドレートには、自己保存効果と呼ばれる非平衡温度圧力下における異常な安定性を示す、未だ解明されていない現象が存在する。我々はテラヘルツ波技術を用いた新たなガスハイドレート分析技術を確立することで、過冷却水がこの現象に深く関わっていることを明らかにした。

非平衡状態におけるメタンハイドレートを分析するためのデータベース構築を行い、さらに非平衡状態における氷、メタンハイドレートの表面の昇華をテラヘルツ波分光で観測することが出来た。これらの成果を取りまとめメタンハイドレートの異常安定性（自己保存効果）のモデルを提唱した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

天然資源の少ない日本にとって、エネルギー資源の確保は最重要課題である。そんな中、日本近海の堆積物中に埋蔵が確認されているメタンハイドレートは国産エネルギー資源として強く期待されている。資源として利用するにあたって、材料の生成・分解にかかわるメカニズムは熟知しておかなければならない基本項目である。本研究はメタンハイドレートにおける未解明現象を解明するとともに、新たな分析方法を確立する研究である。

研究成果の概要（英文）：Methane hydrate, which is expected to be a next-generation energy resource, exhibits anomalous stability under non-equilibrium temperature and pressure, a phenomenon called the self-preservation effect, which has not yet been elucidated. We have established a new gas hydrate analysis technique using terahertz wave technology, and revealed that supercooled water is deeply involved in this phenomenon.

We constructed a database for analysing methane hydrate in non-equilibrium conditions, and were also able to observe the sublimation of ice and methane hydrate surfaces in non-equilibrium conditions using terahertz wave spectroscopy. These results were compiled and a model for the anomalous stability of methane hydrate (self-preservation effect) was proposed.

研究分野：テラヘルツ波分光

キーワード：メタンハイドレート エネルギー資源 非平衡状態 疑似液体層 テラヘルツ波分光

1. 研究開始当初の背景

天然資源の少ない日本にとって、エネルギー資源の確保は最重要課題である。そんな中、日本近海の堆積物中に埋蔵が確認されているメタンハイドレートは国産エネルギー資源として強く期待されている。メタンハイドレートは氷と同様に水分子の水素結合からなる固体結晶であり、その構造は、水素結合が作る籠の中にメタン分子が内包されることで構成される。資源として利用するにあたって、材料の生成・分解にかかわるメカニズムは熟知しておかなければならない基本項目であるが、メタンハイドレートには未だ詳細が解明されていない「自己保存効果」と呼ばれる現象が存在する(Yakushev & Istomin, 1992)。

この現象は、メタンハイドレートが熱力学的に不安定であるべき温度圧力条件下においても、内部のメタンガスが放出されない現象のことを指している。大気圧におけるメタンハイドレートの平衡温度は 196K であるが、自己保存効果が観測される領域は平衡温度より遥かに高い 260K 近辺である。この原因は長らく不明であったが、2005 年に我々がラジカルを用いた観測により、過冷却水が現象に關与する間接的な証拠を発見した (K Takeya et al., 2005)。過冷却水が存在することで、氷点下でもメタンガス、水、メタンハイドレートの 3 成分による平衡条件が成立し、安定に存在できる条件が疑似的に満たされる(Vlasov et al., 2013)。

この過冷却水について、2005 年以降いくつかの検証や報告が行われているが(例えば Melnikov et al., 2009, 2011, Madygulov et al., 2015) それらの報告は過冷却水らしき存在が見えた、という点で止まっており、その先に検討されるべきである過冷却水の定量的および定性的な評価はほぼ行われていない。その原因として、氷と水の識別が分光学的に困難であり、さらに過冷却水の存在量が少なく検出が困難であると考えられる。過冷却水は準安定状態の液体であるため、その存在量は微量でなければならない。過冷却水の詳細な分析のためには、微量な水を検出する事が必要であり、その手法が開発できれば過冷却水の評価が定量的定性的に行える。

この問題において、研究代表はテラヘルツ波を使った計測で微量な過冷却水の検出を試みてきた。テラヘルツ波は光波と電波の中間に存在する電磁波であり、水と氷に対する吸収係数が大きく異なるといった特徴がある。光波領域では水、氷どちらも同じような吸収係数であるのに対し、テラヘルツ帯から電波帯に渡っては吸収係数が大きく異なる。吸収係数に違いがある帯域の中でテラヘルツ帯は一番水に敏感な周波数域である。(ここでメタンハイドレートの吸収係数は氷に準じ(Takeya et al., 2009)、過冷却水の吸収係数は液体の水に準じる(Rønne et al., 2000)) したがってテラヘルツ波は水分子の液相と固相の識別において高い能力を持っている。

これらの特徴を活かして、メタンハイドレートをテラヘルツ分光で観測したところ、自己保存効果が発現する温度である 260K においてメタンハイドレート吸収係数の大きな飛躍が観測された。混合物の吸収係数は存在体積比の和で検出されるため、この吸収係数の上昇は吸収係数の高い水の存在を意味する。さらに近似曲線を用いた分析、および過冷却水の存在下限温度を越えた観測により、テラヘルツ分光でメタンハイドレート中の過冷却水の検出に成功し、合わせてその過冷却水の存在量が体積比数%であるといった計測結果を得た。現時点では、過冷却水の検出と存在量を見出した段階であり、今後さらなる知見を得るためには温度圧力条件を変えた測定、測定精度の向上が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、上記のこれまでの結果を踏まえてさらに研究を発展させる。まずは自己保存効果を実現している過冷却水の状態をさらに調べる、と共に過冷却水の氷結化を非熱的に行い自己保存効果のコントロールを試みる。自己保存効果は過冷却水が存在することで相平衡条件が満たされて発現するため、過冷却水が存在できない状況を作り出せば、自己保存効果が発現せずにメタンハイドレートからメタンガスを速やかに放出できると考えられる。つまり自己保存効果のコントロールが実現できる可能性がある。一方、過冷却水は水分子の結晶化が内部で生じることで瞬時に結晶成長して氷へと相転移する。そこで、水の過冷却状態を非熱的に刺激する方法として水分子クラスターの振動数に相当するマイクロ波、ミリ波の照射を行う。(なお、我々のテラヘルツ分光で用いられる光は定常光ではなく、パルス光であり、エネルギーもサブ μW 程度である)。これらの波長における強い光を照射することで過冷却水の凍結化を行い、260K 付近におけるメタンハイドレートの速い分解促進の可能性を探索する。

これまでの観測では、全て常圧で実験を行っている。テラヘルツ分光において圧力可変の測定例は報告が少ないが、ガスハイドレートは高压で安定に存在する物質であるため、常圧以外の測定も行えるようにする必要がある。加えてテラヘルツ高压分光が可能になる事で、さまざまな物質のテラヘルツ帯におけるモードの圧力依存性が測定できることになるため、基礎科学の観点からもこれは重要なことである。

3. 研究の方法

まずは分光で観測できる帯域を広げるための測定系の構築、および外部励起により過冷却水

の安定性を変化させ、自己保存効果のコントロールを試みる実験システムの構築に取り掛かる。具体的にはより精度の高いテラヘルツ分光を行い、データベースを作成する。その上で、非平衡状態にあるメタンハイドレートを測定し、その挙動を調べる。

その後初年度に導入した実験装置を用いて温度可変分光分析を実施する。また光学特性取得と並行して、ミリ波照射の有無により吸収係数などの変化を検証する。さらに圧力依存性を測定できる高圧アンビルセルの作成も進める。

4. 研究成果

(1)メタンハイドレート光学パラメータのデータベース化

メタンハイドレートを温度可変テラヘルツ時間領域分光法システムで測定し、テラヘルツ帯における光学パラメータを広い温度範囲で測定した。メタンハイドレートの光学特性を氷やプロパンハイドレートと比較したところ、周波数依存性、温度依存性は似た傾向が観測された。しかし、THz 帯での屈折率は氷より低く（おおよそ 7%ほど）、水和物：氷の反射率は約 85%であり、この大きな違いはリモートセンシングで識別可能であり、将来的には THz 波を用いたリモートセンシングで水和物と氷を識別することができるようになるだろう。

また、吸収係数についても、すべての材料で同様の傾向が見られた。THz 帯では、水素結合に起因する 2 つの主な吸収ピークが見られ、これは実験的にも確認された。また、周波数依存性、温度依存性についても、各材料で類似していることが確認された。

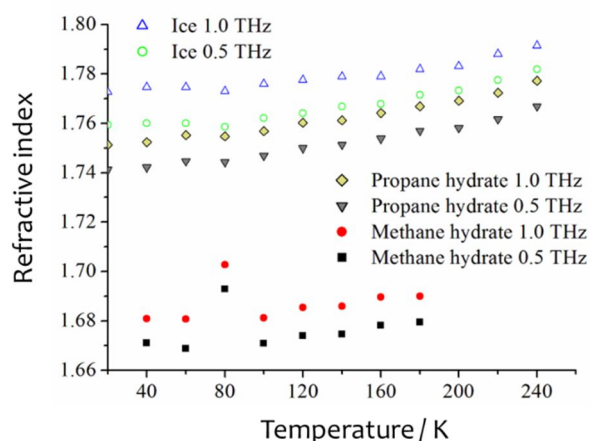


図1. メタンハイドレート、プロパンハイドレート、氷のテラヘルツ帯における屈折率

(2)テラヘルツ分光を用いた氷昇華の観測

大気圧、氷点下において、テラヘルツ時間領域波形のパルスのシフトから氷の昇華を観察した。昇華が観測された温度は 240K の範囲であり、昇華速度は温度に比例していた。さらに、昇華中に吸収係数が増加することも確認された。このことより、テラヘルツ分光を用いることで氷の昇華を観測することができ、さらにパラメータの解析から氷の相変化における興味深い現象を観測することが可能と分かった。これは水の物質科学研究において新たな展望につながる結果である。

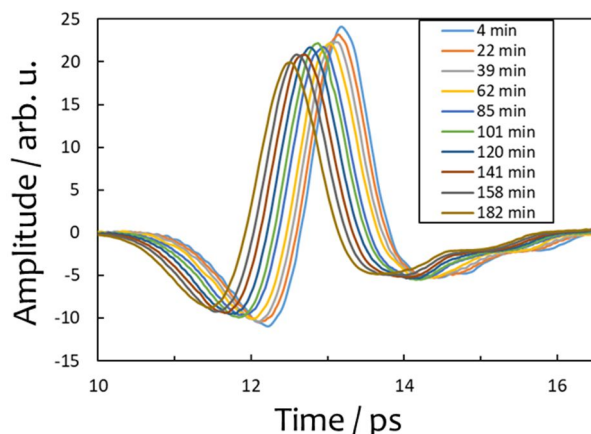


図2. 氷の昇華の観測

(3)メタンハイドレート分解モデルの提唱

これまでの研究成果を踏まえて、メタンハイドレート異常安定性状態における疑似液体層の水

を THz 分光法を用いて定性・定量的に研究した。200K 以下の THz 領域におけるメタンハイドレートの光学的特徴は氷と同様であったが、260K での特徴は屈折率の大きな変化なしに吸収係数が大きく増加することが示された。次に、260K から 200K への温度低下に伴い吸収が減少することが確認された。これは、水の下限温度を超えると過冷却水が結晶化するためと考えられる。したがって、THz-TDS 測定は、異常保存現象 self-preservation 効果の下で、メタンハイドレート中の過冷却水を検出することができると結論づけた。

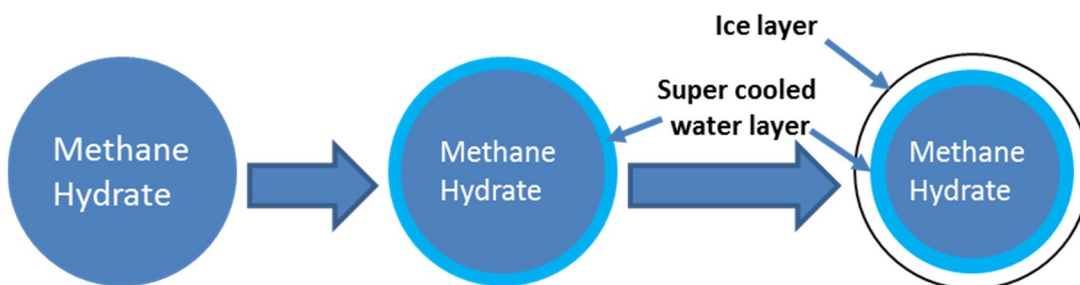


図 3. 疑似液体層の生成による異常安定性のモデル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計33件（うち査読付論文 24件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Wang Pei-bin, Takeya Kei, Kawase Kodo, Uchida Hirohisa	4. 巻 21
2. 論文標題 Effect of growth temperature conditions on the optimization of OH1 single-crystalline thin film by physical vapour deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 7280 ~ 7285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CE01598A	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 竹家 啓、松村 圭亮、梅林 将大、川瀬 晃道	4. 巻 2019
2. 論文標題 テラヘルツ時間領域分光で観測する氷・ガスハイドレートの相変化	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 雪氷研究大会講演要旨集	6. 最初と最後の頁 168 ~
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14851/jcsir.2019.0_168	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 松村 圭亮、川瀬 晃道、竹家 啓	4. 巻 28
2. 論文標題 P-2-4 テラヘルツ波技術を用いたガスハイドレート相変化の観察	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本エネルギー学会大会講演要旨集	6. 最初と最後の頁 240 ~ 241
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20550/jietaikaiyoushi.28.0_240	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 三輪 泰大、嶋田 仁、長濱 朋輝、佐藤 春実、谷 篤史、竹家 啓	4. 巻 28
2. 論文標題 2-4-4 低波数Raman分光法を用いたTBA/TBP bromideハイドレートのゲスト分子相互作用の差異	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本エネルギー学会大会講演要旨集	6. 最初と最後の頁 58 ~ 59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20550/jietaikaiyoushi.28.0_58	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 Matsumura Keisuke, Takeya Kei, Kawase Kodo	4. 巻 1
2. 論文標題 Observation of Phase Change of Methane Hydrate Using THz Waves	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 2019 44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)	6. 最初と最後の頁 1-2
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/IRMMW-THz.2019.8873946	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 Matsumura Keisuke, Ikegami Yudai, Wang Peibin, Uchida Hirohisa, Koyama Chisa, Takagi Takeshi, Takeya Kei, Kawase Kodo	4. 巻 1
2. 論文標題 Optimization of terahertz wave generation from nonlinear optical crystal using amorphous fluoropolymer coating	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 2019 44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)	6. 最初と最後の頁 1-2
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/IRMMW-THz.2019.8874376	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 Uchida Hirohisa, Koyama Chisa, Takagi Takeshi, Wang Peibin, Kamei Takayuki, Kawase Kodo, Takeya Kei	4. 巻 115
2. 論文標題 Antireflection coating on organic nonlinear optical crystals using soft materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 231107 ~ 231107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5126462	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 Takeya Kei, Matsumura Keisuke, Takahashi Ryohei, Fukui Takashi, Tripathi Saroj R., Kawase Kodo	4. 巻 41
2. 論文標題 Optical Parameters of Gas Hydrates for Terahertz Applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves	6. 最初と最後の頁 375 ~ 381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10762-019-00658-1	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 Takagi Shun, Takahashi Shogo, Takeya Kei, Tripathi Saroj R.	4. 巻 59
2. 論文標題 Influence of delay stage positioning error on signal-to-noise ratio, dynamic range, and bandwidth of terahertz time-domain spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Optics	6. 最初と最後の頁 841 ~ 841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/AO.378756	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 Uchida Hirohisa, Koyama Chisa, Takagi Takeshi, Wang Pei-bin, Kamei Takayuki, Tripathi Saroj R., Kawase Kodo, Takeya Kei	4. 巻 41
2. 論文標題 Enhanced Terahertz Wave Generation from Cytop Antireflection-Coated DAST Crystal	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves	6. 最初と最後の頁 552 ~ 556
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10762-020-00674-6	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 Uchida Hirohisa, Yamazaki Ryo, Oota Kengo, Okimura Koutarou, Minami Tsubasa, Takeya Kei, Kawase Kodo	4. 巻 18
2. 論文標題 Organic Nonlinear Optical Single-Crystalline Thin Film Grown by Physical Vapor Deposition for Terahertz Generation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4029 ~ 4036
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.8b00388	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 竹家 啓、松村 圭亮、川瀬 晃道	4. 巻 27
2. 論文標題 2-6-1 テラヘルツ波技術を用いたガスハイドレート相変化過程の観察	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本エネルギー学会大会講演要旨集	6. 最初と最後の頁 62 ~ 63
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20550/jietaikaiyoushi.27.0_62	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 Takeya Kei, Okimura Koutarou, Oota Kengo, Kawase Kodo, Uchida Hirohisa	4. 巻 43
2. 論文標題 Pump wavelength-independent broadband terahertz generation from a nonlinear optical crystal	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Optics Letters	6. 最初と最後の頁 4100 ~ 4100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OL.43.004100	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 Miwa Yasuhiro, Matsumura Keisuke, Takeya Kei, Tani Atsushi	4. 巻 -
2. 論文標題 THz-TDS Study on Tetrabutylammonium Bromide Hydrate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/IRMMW-THz.2018.8510342	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 Wang Peibin, Uchida Hirohisa, Takeya Kei, Kawase Kodo	4. 巻 -
2. 論文標題 Optimization of OH1 Single-Crystalline Thin Film for Effective THz Source by Physical Vapor Deposition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/IRMMW-THz.2018.8509867	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 竹家 啓	4. 巻 98
2. 論文標題 ガスハイドレートの分光分析	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本エネルギー学会機関誌えねるみくす	6. 最初と最後の頁 43 ~ 46
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20550/jieenermix.98.1_43	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 Takeya Kei, Takahashi Ryohei, Fukui Takashi, Tripathi Saroj R, Kawase Kodo	4. 巻 58
2. 論文標題 Terahertz characterization of propane hydrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 032003 ~ 032003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/aafb48	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 Takeya Kei, Ikegami Yudai, Matsumura Keisuke, Kawase Kodo, Uchida Hirohisa	4. 巻 12
2. 論文標題 Optical evaluation of Cytop, an amorphous fluoropolymer, in the terahertz frequency across a wide temperature range	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 042004 ~ 042004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab0716	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 Uchida Hirohisa, Oota Kengo, Minami Tsubasa, Takeya Kei, Kawase Kodo	4. 巻 10
2. 論文標題 Generation of single-cycle terahertz pulse using Cherenkov phase matching with 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate crystal	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 062601 ~ 062601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/APEX.10.062601	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 Takeya Kei, Uchida Hirohisa, Yamazaki Ryo, Oota Kengo, Kawase Kodo	4. 巻 -
2. 論文標題 Terahertz wave generation from OH1 thin-film crystals grown by physical vapor deposition	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 2017 42nd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/IRMMW-THz.2017.8067097	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 Oota Kengo, Uchida Hirohisa, Takeya Kei, Kawase Kodo	4. 巻 -
2. 論文標題 Generation of terahertz pulses from organic nonlinear optical crystals using prism-coupled Cherenkov phase matching	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 OSA Technical Digest	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/ASSL.2017.JM5A.26	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 竹家啓、内田裕久、太田健吾、興村晃太郎、川瀬晃道	4. 巻 117
2. 論文標題 チェレンコフ位相整合方式を利用した非線形光学結晶からのテラヘルツ波発生	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 47-50
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 Uchida Hirohisa, Oota Kengo, Okimura Koutarou, Kawase Kodo, Takeya Kei	4. 巻 39
2. 論文標題 Single-Cycle Terahertz Pulse Generation from OH1 Crystal via Cherenkov Phase Matching	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves	6. 最初と最後の頁 509 ~ 513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10762-018-0481-7	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 松村圭亮、川瀬晃道、竹家啓	4. 巻 50(6)
2. 論文標題 テラヘルツ波時間領域分光法による氷の昇華の観測	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 光学	6. 最初と最後の頁 234
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 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 Takeya Kei, Kamei Takayuki, Kawase Kodo, Uchida Hirohisa	4. 巻 45
2. 論文標題 Nonlinear optical process of second-order nonlinear optical susceptibility 133(2) in an organic nonlinear optical crystal DAST	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Letters	6. 最初と最後の頁 5348 ~ 5348
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OL.400235	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 Matsumura Keisuke, Kawase Kodo, Takeya Kei	4. 巻 7
2. 論文標題 Observation of sublimation of ice using terahertz spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Royal Society Open Science	6. 最初と最後の頁 192083 ~ 192083
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1098/rsos.192083	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 Takeya Kei, Matsumura Keisuke, Takahashi Ryohei, Fukui Takashi, Tripathi Saroj R., Kawase Kodo	4. 巻 41
2. 論文標題 Optical Parameters of Gas Hydrates for Terahertz Applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves	6. 最初と最後の頁 375 ~ 381
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10762-019-00658-1	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 Tomita Hiroya, Hashimoto Kazuma, Takeya Kei, Tripathi Saroj R.	4. 巻 46
2. 論文標題 Development of a terahertz wave circular polarizer using a 2D array of metallic helix metamaterial	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Optics Letters	6. 最初と最後の頁 2232 ~ 2232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/OL.422025	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 Ijiri Akira, Tani Atsushi, et al.,	4. 巻 4
2. 論文標題 Deep-biosphere methane production stimulated by geofluids in the Nankai accretionary complex	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aao4631	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 Shimada Jin, Shimada Masami, Sugahara Takeshi, Tsunashima Katsuhiko, Tani Atsushi, Tsuchida Yusuke, Matsumiya Masahiko	4. 巻 63
2. 論文標題 Phase Equilibrium Relations of Semiclathrate Hydrates Based on Tetra-n-butylphosphonium Formate, Acetate, and Lactate	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 3615 ~ 3620
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.8b00481	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 Kamata Shunichi, Nimmo Francis, Sekine Yasuhito, Kuramoto Kiyoshi, Noguchi Naoki, Kimura Jun, Tani Atsushi	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 -

1. 著者名 Shimada Jin, Shimada Masami, Sugahara Takeshi, Tsunashima Katsuhiko, Takaoka Yuta, Tani Atsushi	4. 巻 236
2. 論文標題 Phase equilibrium temperature and dissociation enthalpy in the tri-n-butylalkylphosphonium bromide semiclathrate hydrate systems	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Science	6. 最初と最後の頁 116514 ~ 116514
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ces.2021.116514	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 Shimada Jin, Yamada Moe, Tani Atsushi, Sugahara Takeshi, Tsunashima Katsuhiko, Tsuchida Yusuke, Hirai Takayuki	4. 巻 67
2. 論文標題 Thermodynamic Properties of Tetra-n-butylphosphonium Dicarboxylate Semiclathrate Hydrates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical & Engineering Data	6. 最初と最後の頁 67~73
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jced.1c00741	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 -

〔学会発表〕 計41件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 18件)

1. 発表者名 松村圭亮, 竹家啓, 川瀬晃道
2. 発表標題 テラヘルツ波技術を用いたガスハイドレート相変化の観察
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三輪 泰大, 嶋田 仁, 長濱 朋輝, 佐藤 春実, 谷 篤史, 竹家 啓
2. 発表標題 低波数Raman分光法を用いたTBA/TBP bromideハイドレートのゲスト分子相互作用の差異
3. 学会等名 第28回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹家啓, 内田裕久, 王培ヒン, 亀井嵩之, 川瀬晃道
2. 発表標題 チェレンコフ位相整合方式を用いたテラヘルツ波発生法
3. 学会等名 第24回 (2019年) 福井セミナー (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹家啓、松村圭亮、梅林将大、川瀬晃道
2. 発表標題 テラヘルツ時間領域分光で観測する氷・ガスハイドレートの相変化
3. 学会等名 雪氷研究大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹家啓、内田裕久、川瀬晃道
2. 発表標題 チェレンコフ位相整合方式を用いた非線形光学波長変換法
3. 学会等名 第6回科学技術交流財団マイクロ固体フォトンクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三輪泰大、嶋田仁、長濱朋輝、佐藤春実、谷篤史、竹家啓
2. 発表標題 低波数Raman分光法によるTBA/TBPハイドレートにおけるゲスト分子相互作用の評価”
3. 学会等名 第10回 イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Matsumura, K. Takeya, K. Kawase
2. 発表標題 Observation Of Phase Change Of Methane Hydrate Using THz Waves
3. 学会等名 44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Matsumura, Y. Ikegami, P. Wang, H. Uchida, C. Koyama, T. Takagi, K. Takeya, K. Kawase
2. 発表標題 Optimization Of Terahertz Wave Generation From Nonlinear Optical Crystal Using Amorphous Fluoropolymer Coating
3. 学会等名 44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keisuke Matsumura, Kei Takeya, and Kodo Kawase
2. 発表標題 Observation of Phase Change of Methane Hydrate Using THz Waves
3. 学会等名 JSAP-OSA Joint Symposia 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keisuke MATSUMURA, Kei TAKEYA, Kodo KAWASE
2. 発表標題 Observation of phase change in methane hydrate using THz spectroscopy
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCChE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹家啓, 松村圭亮, 川瀬晃道
2. 発表標題 テラヘルツ波技術を用いたガスハイドレート相変化過程の観察
3. 学会等名 第27回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 内田裕久, 小山千瑛, 高木毅, 王培ヒン, 竹家啓, 川瀬晃道
2. 発表標題 ソフトマテリアルを用いた有機非線形光学結晶へのARコートと特性評価
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹家啓, 内田裕久, 王培ヒン, 太田健吾, 川瀬晃道
2. 発表標題 チェレンコフ位相整合方式による有機非線形光学結晶からのテラヘルツ波発生
3. 学会等名 シンポジウム テラヘルツ科学の最先端V
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹家啓, 松村圭亮, 高橋亮平, 川瀬晃道
2. 発表標題 テラヘルツ波分光を用いたガスハイドレート相変化の観測
3. 学会等名 シンポジウム テラヘルツ科学の最先端V
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹家啓, 松村圭亮, 高橋亮平, 川瀬晃道
2. 発表標題 テラヘルツ波分光で見るガスハイドレートの昇華
3. 学会等名 H2Oを科学する・2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 王培ヒン, 竹家啓, 川瀬晃道, 内田裕久
2. 発表標題 テラヘルツ波光源用OH1単結晶薄膜の気相成長条件最適化
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yasuhiro Miwa, Tomoki Nagahama, Harumi Sato, Kei Takeya, Atsushi Tani.
2. 発表標題 THz-Raman Spectral Study on Tetrabutylammonium Bromide Hydrate.
3. 学会等名 The 26th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Peibin Wang, Hirohisa Uchida, Kei Takeya, Kodo Kawase
2. 発表標題 Optimization Of OH1 Single-Crystalline Thin Film For Effective THz Source By Physical Vapor Deposition
3. 学会等名 The International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuhiro Miwa, Keisuke Matsumura, Kei Takeya, Atsushi Tani
2. 発表標題 THz-TDS Study on Tetrabutylammonium Bromide Hydrate
3. 学会等名 The International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 Kei Takeya, Koutarou Okimura, Kengo Oota, Hirohisa Uchida, Kodo Kawase,
2 . 発表標題 Pump Wavelength Free Broadband Terahertz Generation via Nonlinear Optical Crystal
3 . 学会等名 JSAP-OSA Joint Symposia (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 Kengo Oota, Hirohisa Uchida, Kei Takeya, Kodo Kawase
2 . 発表標題 Terahertz pulse generation using prism-coupled Cherenkov phase matching with organic nonlinear optical crystals
3 . 学会等名 The 4th International Conference on Microwave and Terahertz Technology (ICMTT 2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Keisuke Matsumura, Kei Takeya, Kodo Kawase
2 . 発表標題 Spectroscopy of methane hydrate using terahertz waves
3 . 学会等名 The 4th International Conference on Microwave and Terahertz Technology (ICMTT 2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Kawase, K. Murate, K. Takeya
2 . 発表標題 Nonlinear optical THz generations and applications
3 . 学会等名 The seventh international conference on Optical Terahertz Science and Technology (OTST 2017) (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Takeya, R. Takahashi, K. Kawase
2. 発表標題 An Observation of Methane Hydrate using Terahertz Time Domain Spectroscopy
3. 学会等名 9th International Conference on Gas Hydrates (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹家啓
2. 発表標題 テラヘルツ波分光でみるガスハイドレートと氷
3. 学会等名 第50回GH研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Takeya, H. Uchida, R. Yamazaki, K. Oota, K. Kawase
2. 発表標題 Terahertz Wave Generation From OH1 Thin-film Crystals Grown By Physical Vapor Deposition
3. 学会等名 The 42nd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹家啓、高橋亮平、松村圭亮、川瀬晃道
2. 発表標題 テラヘルツ波分光による ガスハイドレート解離過程観測
3. 学会等名 氷、水、クラスレートの物理化学に関する研究集会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kengo Oota, Hirohisa Uchida, Kei Takeya, Kodo Kawase
2. 発表標題 Generation of terahertz pulses from organic nonlinear optical crystals using prism-coupled Cherenkov phase matching
3. 学会等名 Advanced Solid State Lasers Conference (ASSL2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Takeya, R. Yamazaki, K. Oota, H. Uchida, K. Kawase
2. 発表標題 Cherenkov phase matching THz wave generation from OH1 thin film crystal
3. 学会等名 The 4th Microwave/THz Science and Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 太田健吾, 内田裕久, 竹家啓, 川瀬晃道
2. 発表標題 プリズム結合チェレンコフ位相整合方式による有機非線形光学結晶からのテラヘルツ波発生
3. 学会等名 テラヘルツ合同シンポジウム2017「テラヘルツ科学の最先端 IV」
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 竹家啓, 内田裕久, 太田健吾, 興村晃太郎, 川瀬晃道
2. 発表標題 チェレンコフ位相整合方式を利用した非線形光学結晶からのテラヘルツ波発生
3. 学会等名 電子情報通信学会電子デバイス研究会「ミリ波・テラヘルツ波デバイス・システム」
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 興村晃太郎, 太田健吾, 内田裕久, 竹家啓, 川瀬晃道
2. 発表標題 非線形光学結晶を用いた805nm励起による広帯域テラヘルツ発生
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第38回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村瀬真, 日比教智, 李科, 村手宏輔, 竹家啓, 川瀬晃道
2. 発表標題 圧縮センシングを用いたTHz-CTによる欠陥位置の検出
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三輪泰大, 嶋田仁, 長濱朋輝, 佐藤春実, 谷篤史, 竹家啓
2. 発表標題 低波数Raman分光法によるTBA/TBPハイドレートにおけるゲスト分子相互作用の評価
3. 学会等名 第10回 イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 亀井 嵩之、竹家 啓、川瀬 晃道、内田 裕久
2. 発表標題 プリズム結合チェレンコフ位相整合法によるDAST結晶を用いた非線形光学過程の実験的評価
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹家 啓、石月 秀貴、平等 拓範
2. 発表標題 温度無依存テラヘルツQPMの可能性
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 市川裕也, 橋本和磨, 山村洸太郎, 竹家啓, トリパティ・サロジ
2. 発表標題 円偏光を用いたテラヘルツ分光器による複屈折の測定
3. 学会等名 第 30 回 (2021 年度) 日本赤外線学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹家 啓、石月 秀貴、平等 拓範
2. 発表標題 THz分光測定における低吸収体評価に対する考察
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kei Takeya, Hideki Ishizuki, Takunori Taira
2. 発表標題 Quantitative Evaluation of Birefringence of Quartz Crystal in Terahertz Region
3. 学会等名 The 2020 OSA Laser Congress ASSL (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takayuki Kamei, Kei Takeya, Kodo Kawase, Hirohisa Uchida
2. 発表標題 Verification of unevaluated nonlinear optical process of DAST crystal using the prism coupled Cherenkov phase matching method
3. 学会等名 2020 45th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Kawauchi, G. Ohtake, C. Koyama, H. Uchida, K. Takeya and S. R. Tripathi
2. 発表標題 High power terahertz wave emission using DAST crystal
3. 学会等名 The 19th International Conference on Global Research and Education (国際学会)
4. 発表年 2021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
研究分担者	谷 篤史 (Tani Atsushi) (10335333)	神戸大学・人間発達環境学研究所・准教授 (14501)	

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
---------	---------