

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23760846

研究課題名（和文）

テラヘルツ分光を用いたガスハイドレート研究手段の確立

研究課題名（英文）

A novel technique for gas hydrate study using terahertz spectroscopy

研究代表者

竹家 啓 (TAKEYA KEI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：70515874

研究成果の概要（和文）：

ガスハイドレート研究手段として新しいアプローチのため、低温を保ちながら試料交換が可能な分光用冷凍機を組み込んだテラヘルツ分光光学系を構築し、ガスハイドレート及び氷のテラヘルツ帯での基本特性を幅広い温度領域で観測した。テラヘルツ領域におけるガスハイドレートの特性を測定し、上記パラメータの温度依存性、周波数依存性を確認したところ、温度、周波数に対する相関性が見られた。これらの特性が同領域における氷の物性値と異なるため、この差を用いてガスハイドレートの相変化が観測可能であることが示された。非平衡状態においてガスハイドレートを測定したところ、時間波形にシフトが観測され、状態変化を実際に観測していることが判明した。さらに、極低温における氷、重水の氷のテラヘルツ帯での特性も計測した。広範囲における温度特性はこれまで報告されておらず、今後のテラヘルツ工学に利用できる基礎特性も得ることができた。

研究成果の概要（英文）：

The optical and dielectric properties of gas hydrates at THz frequencies are expected to provide meaningful information. The present study reports a THz-TDS study of gas hydrates over a wide temperature range (10–250 K) at atmospheric pressure. The real and imaginary dielectric constants  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  of SF<sub>6</sub> hydrate have been measured in the frequency range 0.3–1.2 THz and in the temperature range 10.3–240 K using THz-TDS with a gas cooling cryostat. The constant  $\epsilon'$  increases with frequency, and its mathematical analysis of the increase in  $\epsilon'$ , shows a local maximum at a few THz. The polarizability  $\epsilon$  obtained from  $\epsilon'$  shows a linear increase against the square of temperature. The constant  $\epsilon''$ , which is mainly influenced by infrared phonon absorption, increases with frequency and temperature over the entire range considered in this study. We discuss the frequency and temperature dependence of  $\epsilon''$  using a mathematical model and obtain parameters to describe the fitted curves of  $\epsilon''$ . We check our results using a mathematical model for ice.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：テラヘルツ波工学

科研費の分科・細目：総合工学、エネルギー学

キーワード：自然エネルギーの利用、テラヘルツ波、メタンハイドレート

## 1. 研究開始当初の背景

エネルギー資源・地球環境をとりまく問題は我々の社会の持続的発展にとって最重要課題であり、化石燃料に代わる新エネルギー

の開発、利用は急務である。これらの課題において、ガスハイドレートが新材料、次世代のエネルギー資源として広く注目を浴びている。ガスハイドレートとは水分子とガス分

子からなる固体結晶のことであり、水分子が籠状の構造を構築しゲスト分子と呼ばれる気体分子を取り囲むことで構成される。メタン、エタンや二酸化炭素などがゲスト分子となり、低温、高圧条件下でガスハイドレートを構築する。ガスハイドレートは液化天然ガスより緩やかな条件で安定化するため低コストな天然ガスの新たな輸送、貯蔵形態として目されており、さらにメタンハイドレートは天然資源として世界各地にその存在が大量に確認され、日本近海にも在来型天然ガスのおよそ 10 倍以上の資源量が確認されていることから、将来のエネルギー源としての期待は大きい。

これまでに様々な研究がガスハイドレートに対して行われてきているが、未だ実験上の困難な点から解明されていない現象が存在する。たとえば氷点以下において、非破壊でのガスハイドレートと氷の識別は難しい。このことから、ガスハイドレートから氷+ガスへと分解する相変化挙動のリアルタイム観測や熱力学的相平衡点の決定には困難さが伴う。また、未解明な分解現象として、メタンハイドレートのみ一度結晶を形成すると、熱力学的に不安定である温度圧力条件下において分解が緩慢に進行する現象（自己保存効果）などが挙げられる。

現在、これらの問題点を解決できる新たな観測手段の確立が待ち望まれている。

## 2. 研究の目的

これらの問題点の解決のためにテラヘルツ時間領域分光法が有効であると考え、研究を進めた。テラヘルツ分光システムを利用して、様々なガスハイドレートの測定を行い、テラヘルツ領域での光学特性を得る。さらに、低温で試料交換の可能な光学用冷却機を導入し温度条件を変化させながら測定を行うことで、分解などの相変化を光学特性や誘電率の変化という側面から観測し、その挙動を追跡する。

本研究の目的は我が国にとって重要なエネルギー資源として期待されるガスハイドレートに対する新たな観測手段としてテラヘルツ分光法利用を推進するための基礎検証を行うことである。

## 3. 研究の方法

低温での試料交換が可能な光学用冷凍機を組み込んだテラヘルツ光学系を構築し(図1)、ガスハイドレートのテラヘルツ領域での分光を行った。複数のガスハイドレートに対して測定を行い、複素誘電率、光学特性など

の基本データを取得する。さらに赤外活性を持つ吸収ピークの観測も進める。

## 4. 研究成果

試料を低温に保ちつつ交換が可能な低温用分光器を用いたテラヘルツ時間領域分光システムを構築し、ガスハイドレート及び同じ水素結合性結晶である水、重水水のテラヘルツ帯での光学特性について測定を行った。

無極性であるゲスト分子  $\text{SF}_6$  を内包するハイドレートを作成し、テラヘルツ時間領域分

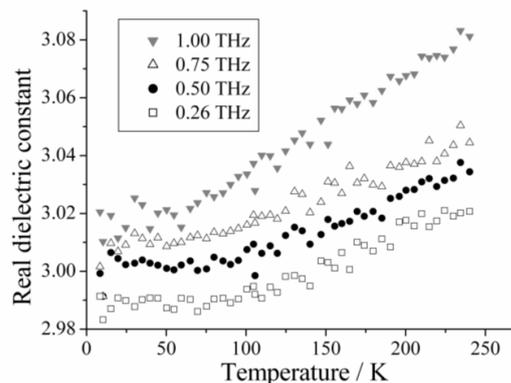


図2.  $\text{SF}_6$ ハイドレート誘電率の温度依存性

光測定を広い温度範囲において行った。この測定サンプルを選択した理由はゲスト分子に影響されずにガスハイドレート結晶格子の光学特性を得る為である。

テラヘルツ時間領域分光法により、試料の複素誘電率、屈折率、吸収係数が計測できる。これらの光学特性を計測したところ、周波数依存性、温度依存性が観測され、そのモデル化に成功した(図2)。また、分極率およびセルマイヤー方程式の解析から吸収が極大になる周波数を算定した。

ガスハイドレートのゲスト分子による寄与を計測するために、 $\text{THF}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ を内包するガスハイドレートを作成し、テラヘルツ時間領域分光法で計測した。 $\text{THF}$ ハイドレートにはゲスト分子由来の吸収ピークがある。これはガスハイドレート構造を構成しているときのみ観測されるピークである。従ってこのピークの変化を追跡することでハイドレート構造の変化を観測できる。今回観測したのは温度依存性であるため、赤外活性のある籠構造の中のゲスト分子の運動を見ているものと思われる。このような運動モードを観測できることも今回示された。(図3)

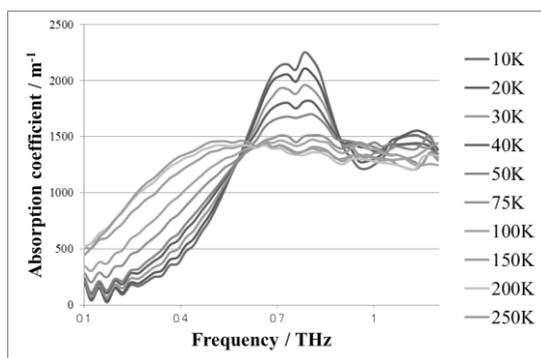


図3. THF ハイドレートの吸収ピークの温度依存性

これまでにテラヘルツ領域における氷の光学特性は 240K 以上の温度領域において報告されている。今回構築した低温測定システムにおいて、氷、重水氷の光学特性を算定した。これらのサンプルも光学特性の周波数依存性、温度依存性をモデル化した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Shuzhen Fan, Hajime Takeuchi, Toshihiko Ouchi, Kei Takeya, Kodo Kawase, "Broadband terahertz wave generation from a MgO:LiNbO<sub>3</sub> ridge waveguide pumped by a 1.5 μm femtosecond fiber laser," *Optics Letters*, vol.38, issue 10, pp. 1654-1656 (2013), 査読有り
2. Kei Takeya, Koji Suizu, Hironobu Sai, Toshihiko Ouchi, Kodo Kawase, "Wide Spectrum Terahertz-Wave Generation From Nonlinear Waveguides" *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 19 巻 1号(pp.8500212), 2013 年, 査読有り
3. Atsushi Tani, Takeshi Sugahara, Motoi Oshima, Kei Takeya, Kazunari Ohgaki "Characteristics of gas hydrates through observation of radical species (in Japanese)" *Low Temperature Science*, 71 巻, (pp.187-192), 2013 年, 査読有り
4. Kei Takeya, Koji Suizu, Kodo Kawase, "THz Generation Using Cherenkov Phase Matching" *Terahertz Science and Technology*, 5 巻 2 号 (pp.78-86), 2012 年, 査読有り
5. Naohiro Kobayashi, Takashi Minami, Atsushi Tani, Mikio Nakagoshi, Takeshi Sugahara, Kei Takeya, Kazunari Ohgaki, "Intermolecular Hydrogen Transfer in Isobutane Hydrate" *Energies*, 5 巻 6 号 (pp.1705-1712), 2012 年, 査読有り

[学会発表] (計 17 件)

1. Kei Takeya, Takashi Fukui, Kodo Kawase, Masayoshi Tonouchi, "Terahertz time domain spectroscopy of hydrogen bonded materials" International workshop on Optical Terahertz Science and Technology (OTST 2013), Kyoto Terrsa, Kyoto, Japan, 2013.4.1-5.
2. Shuzhen Fan, Hajime Takeuchi, Kousuke Kajiki, Toshihiko Ouchi, Kei Takeya, Kodo Kawase, "Cherenkov phase-matched terahertz wave generation from nonlinear waveguides" International workshop on Optical Terahertz Science and Technology (OTST 2013), Kyoto Terrsa, Kyoto, Japan, 2013.4.1-5.
3. 竹内創, 加治木康介, 尾内敏彦, Fan Shuzhen, 竹家啓, 川瀬晃道, "LiNbO<sub>3</sub> リッジ導波路を用いたフェムト秒レーザー励起高出力テラヘルツ波発生" 2013 年 春季 第 60 回応用物理学会学術講演会, 28p-D1-11, 神奈川工科大学, 2013.3.27-30
4. 村手宏輔, 杉山宗, トリパティ サロジ, 竹家啓, 川瀬晃道, "DAST 結晶を用いたフェムト秒レーザー励起による高出力テラヘルツ波発生" 2013 年 春季 第 60 回応用物理学会学術講演会, 28p-D1-12, 神奈川工科大学, 2013.3.27-30
5. Yu Guan, Shu-zhen Fan, Kei Takeya, Kodo Kawase, "Study of beam polarization rotation affected by parabolic mirrors in THz spectroscopic setup", 応用物理学会テラヘルツ電磁波技術研究主催・研究討論会「テラヘルツセンシング及びシミュレーション技術の進展」, 機械振興会館, 東京, 2013.3.4-5
6. 川瀬晃道, 竹家啓, 林伸一郎, "テラヘルツ波の高効率発生と応用可能性 (招待講演)", "第 4 回京都, SMI 産学公連携セミナー「テラヘルツ波が開くメゾ空間の計測分析技術」, 京都大学東京オフィス, 品川, 2013.2.22..
7. K. Kawase, S. Hayashi, K. Takeya, "Novel high power THz sources and applications (Invited)," The 4th THz-Bio Workshop, O-16, Seoul National University, Seoul, Korea, 2013.2.14-15.
8. K. Kawase, S. Hayashi, K. Takeya, "Nonlinear optical THz-wave sources and applications (Invited)," International Conference on Frontiers in Materials Science, Chemistry & Physis, Molecular Materials Meeting (M3), S-MAST-0125, pp. 36, Biopolis, Singapore, 2013.1.14-16.
9. 川瀬晃道, 竹家啓, 林伸一郎, "テラヘル

- ツ波の性質・発生・応用 (招待講演)," 超高信頼性無線通信システム研究会特別講演会, 名古屋大学, 2012.12.3.
10. 杉山宗, 内田裕久, 竹家啓, 川瀬晃道, "DAST 結晶を用いたフェムト秒レーザー励起による高出力テラヘルツ波発生", 2012年 秋季 第73回応用物理学学会学術講演会, 愛媛大学城北地区 松山大学文京キャンパス, 松山, 2012.9.11-14.
  11. 竹内創, 加治木康介, 尾内敏彦, Shuzhen Fan, 竹家啓, 川瀬晃道, "LiNbO<sub>3</sub>リッジ導波路からのモノパルステラヘルツ波発生", 2012年 秋季 第73回応用物理学学会学術講演会, 愛媛大学城北地区 松山大学文京キャンパス, 松山, 2012.9.11-14.
  12. K. Kawase, S. Hayashi, K. Takeya, "Nonlinear optical THz-wave sources and applications (Invited)," SPIE Optics + Photonics, Terahertz Emitters, Receivers, and Applications III (Conference OP218), Paper No. 8496-13, San Diego Convention Center, San Diego, USA, 2012.8.12-16.
  13. K. Kawase, S. Hayashi, K. Takeya, Nonlinear optical THz sources and real-life applications, The 7th Asia-Pacific Microwave Photonics Conference (APMP 2012), 2012.4.25-27, 口頭 (招待・特別) Coop-Inn Kyoto, Kyoto, Japan
  14. K. Kawase, K. Takeya, S. Hayashi, "Nonlinear optical THz generations and applications (Invited)," The 4th International Workshop on Far-Infrared Technologies 2012 (IW-FIRT 2012), 8a-2, Fukui University, 2012.3.7-9.
  15. K. Takeya, K. Kawase, I. Kawayama, H. Murakami, K. Ohgaki, M. Tonouchi, "Dielectric Study on Structure-II Gas Hydrates using Terahertz Time Domain Spectroscopy" The Joint Conference for International Symposium on Terahertz Nanoscience (TeraNano 2011) & Workshop

- of International Terahertz Research Network (GDR-I THz 2011) 24P-33, Osaka University Nakanoshima Center, Osaka, Japan, 2011.11.24-29
16. 竹家啓 "テラヘルツ時間領域分光法によるガスハイドレートの観測" テラヘルツ秋の学校 2011 in 安曇野 ホテルアンビエント安曇野、長野、2011.11.7-8
  17. Kei Takeya, Iwao Kawayama, Hironaru Murakami, Masayoshi Tonouchi, Kazunari Ohgaki; "Dielectric Study on Gas Hydrates Using Terahertz Time Domain Spectroscopy" 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011) Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.7.17- 21.

[図書] (計0件)  
なし

[産業財産権]  
○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]  
ホームページ等 なし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

竹家啓 (TAKEYA KEI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 70515874

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし