

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25709091

研究課題名（和文）テラヘルツ技術を用いた新たなガスハイドレート研究方法の展開

研究課題名（英文）Development of gas hydrates research using terahertz technologies

研究代表者

竹家 啓 (Takeya, Kei)

名古屋大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：70515874

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では次世代の天然資源として期待されるメタンハイドレートに代表されるガスハイドレートに対する新たな分析方法として、テラヘルツ波技術を用いた方法のさらなる展開を目指した。分光用冷凍機を備えたテラヘルツ時間領域分光法を用いた測定により、氷、ガスハイドレートのテラヘルツ領域における誘電特性及び光学特性の測定を行い、それらのモデル化を行った。さらにメタンハイドレートの観測においては、これまで検出の困難であったメタンハイドレート分解途中の過冷却水の定量的、定性的評価が実現可能になり、従来とは異なる新たな分解モデルの提唱が達成できた。

研究成果の概要（英文）：I had been tried further development of a novel technique to investigate gas hydrates using terahertz technologies. Models of dielectric parameter and optical properties of ice and gas hydrates in terahertz region were established by the measurement results obtained by the terahertz time domain spectroscopy with low temperature system. Furthermore, according to the measurement on methane hydrate, an evidence of super-cooled water during the hydrate dissociation was observed. From the observation, a new model of methane hydrate dissociation was proposed.

研究分野：テラヘルツ波工学

キーワード：メタンハイドレート 自然エネルギーの利用 テラヘルツ波分光 過冷却水

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、化石燃料に代わるクリーンエネルギーの開発、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であるため天然ガスの低コストな新たな輸送、貯蔵形態として注目されており、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、将来の低炭素エネルギー資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、観測手法上の問題から未だ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。未解明な分解現象の例として、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も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する新たな観測手法の確立が待ち望まれている。

2. 研究の目的

申請者は上記の問題点を解決する手法としてテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)が有効であると考え、研究を進めている。テラヘルツ波は 10^{12} Hz 近傍の周波数をもつ電磁波のことであり、液体の水に敏感な一方、固体の水素結合化合物には比較的高い透過能を持つことから水系化合物に対して非常に有効な観測手段である。また、テラヘルツ時間領域分光測定法はテラヘルツ電磁パルスを直接観測する手段であり、これを利用することで試料のテラヘルツ領域の光学定数や吸収がリアルタイムに観測できる。

これまでの予備実験で本手法の有効性は確認しており、テラヘルツ帯でのガスハイドレートと氷の屈折率、消衰係数が異なることを報告している。これにより、テラヘルツ波による観測でガスハイドレートと氷の識別が十分可能である。なお、時間領域分光において、屈折率、消衰係数の変化は試料を透過した時間波形の振幅や位相遅れに直接反映するため、時間波形のみ観測すれば十分であ

ることから、リアルタイム観測が可能である。検出精度としても、時間領域分光法では時間波形を 3×10^{-15} s の精度で検出できるため、例えば厚さ 2mm の試料の屈折率が 0.5 異なれば、時間遅れはおよそ 0.3×10^{-12} s であるため識別には十分である。本研究では非平衡状態におけるガスハイドレートをテラヘルツ分光法で測定することで、観測手段を確立し、これまで測定の困難であったガスハイドレートバルク結晶の分解挙動の観測を目指す。

3. 研究の方法

まずはテラヘルツ時間領域分光のための光学系を構築するとともに、低温での測定を可能にする光学用冷却機をシステムに導入した。ガスハイドレートは室温では分解してしまうため、測定時だけでなく試料セットの段階から試料を安定な状態に保持する必要がある。そこで測定部分を低温に保ちながら、試料の交換の可能な温調装置を導入できる光学系システムを作成した。

●テラヘルツ光学系システムの構築

光源には波長 780nm のフェムト秒パルスレーザー、テラヘルツエミッタ、ディテクタには低温成長(LT)-GaAs を用いた光学系を作成した。測定温度条件を変化させるために光学測定用冷凍機を放物面鏡の間に導入した。

●光学測定用冷却機

ガスハイドレートは氷と同様に室温では分解してしまうため、通常の試料とは異なり試料設置から低温に保持する必要がある。そこで、サンプルロードによる試料交換が可能なヘリウムガス伝導型の冷凍機を利用した。(図1)

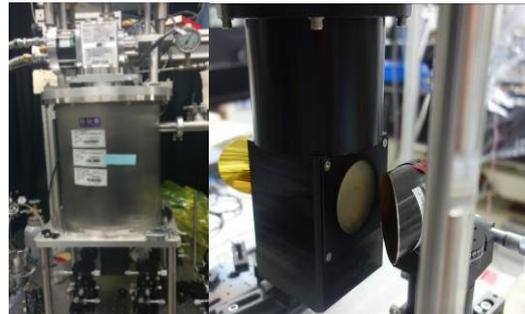


図1. 分光用冷凍機(左)と光学窓のついた測定エリア(右)。光学窓[材料:TPX]内へは軸外し放物面鏡で集光しているため UTC-PD などからの光を同経路で集光可能である。サンプルロードを用いているため、低温を保持しながら測定が可能である。

●測定試料の作成

H₂O 氷、D₂O 氷はブリッジマン法により、氷点下数度でゆっくりと成長させた。ガスハイドレートは高圧セルの中に純水とガスを封入し、ガスによる圧力のある条件でセルを拡張することでプロパンハイドレートおよびメタンハイドレートを作成した。

●テラヘルツ時間領域分光測定によるデータ収集

調整したガスハイドレートをテラヘルツ

光学系にて測定した。様々なガスハイドレートに対して測定を行うことでデータベースの作成を行い、動的なプロセスの観測や定量分析のための基本データとした。

4. 研究成果

1. H₂O、D₂O 氷の広い温度範囲における誘電特性および光学特性。

前述のテラヘルツ時間領域分光システムを用い H₂O、D₂O 氷のテラヘルツ帯における光学特性を計測した。テラヘルツ時間領域分光法では、測定試料の複素誘電率、屈折率、消衰係数を算出できる。複素誘電率の実部を計測した結果、氷、重水氷どちらもテラヘルツ帯においては周波数と共にゆるやかな増大を示し、さらに温度に対しても一定の割合で増大する事が観測された(図2)。この誘電率実部の値について解析を行った結果、数 THz においてピークがあることが求められた。

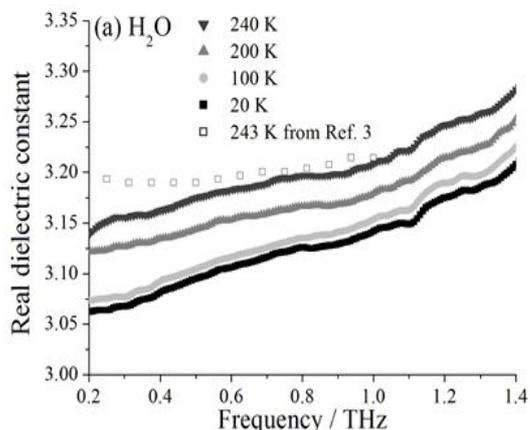


図 2. H₂O 氷のテラヘルツ領域における誘電率。20、100、200、240K における値を表示してある。周波数増大および温度上昇に伴って値が増加していくことが観測された。

複素誘電率の虚部の 20~240K での温度依存性を図3に示す。液体の水と比較すると低い値が観測され、適度な透過性を持つことが判明した。実部と同様周波数と温度と共に増大する傾向も観測され、重水氷は氷と比べて低い値が観測された。

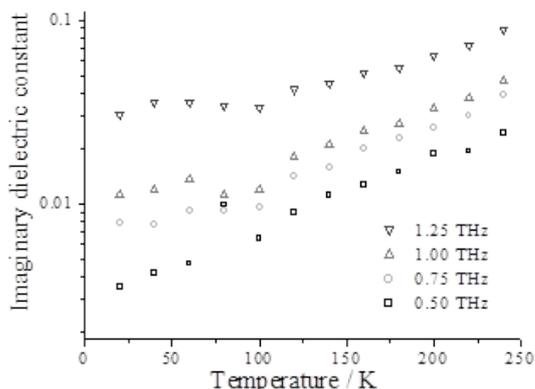


図 3. H₂O、D₂O 氷の誘電率虚部の温度依存性。どの周波数においても温度とともに増加が観測された。

2. プロパンハイドレートの広い温度範囲における誘電特性および光学特性。

無極性分子であるプロパンをゲスト分子とするプロパンハイドレートも同様のシステムで測定した。その結果得られたパラメータも氷のパラメータと同じ傾向を示すことが確認された。この結果より、無極性のガス分子を内包するガスハイドレートはテラヘルツ帯において氷と似たような傾向を示すことが判明した。またテラヘルツ光に対して適度な透過性を示すことが判明した。

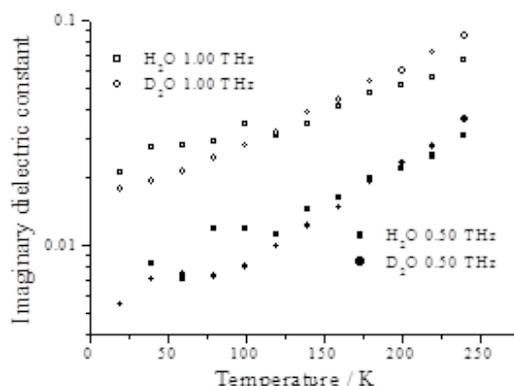


図 4. プロパンハイドレートの誘電率虚部の温度依存性。どの周波数においても温度と共に値が増加した。

3. メタンハイドレートのテラヘルツ分光

メタンハイドレートを作成し、前述と同様にテラヘルツ時間領域分光システムで計測を行った。ここで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。平衡温度以下におけるメタンハイドレートのテラヘルツ帯におけるパラメータは複素誘電率、複素屈折率及び吸収係数(図5)とも同条件における氷やプロパンハイドレートのそれと類似していた。従ってテラヘルツ領域において、メタンハイドレートは適度な透過性を持つことが判明した。

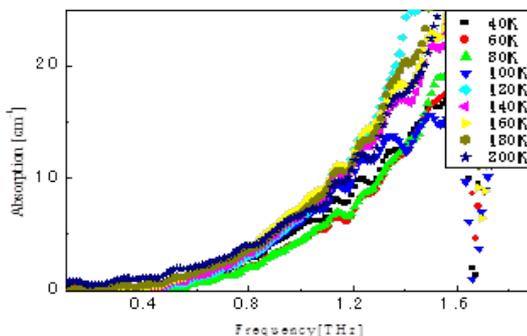


図 5. メタンハイドレートのテラヘルツ帯における吸収係数の温度依存性および周波数依存性。氷やプロパンハイドレート同様にテラヘルツ波に対して適度な透過性を持つ。

一方で、メタンハイドレートを平衡温度以上の温度に保持したときに、吸収係数の大きな増大が観測された(図6)。メタンハイドレートには自己保存効果とよばれる異常安定

性があることが知られており、これは平衡温度以上で長期間メタンハイドレート構造が保存される現象のことである。この現象における説明はまだなされていないが、一つの解釈として過冷却水の関与が示唆されている。氷点下において過冷却水が存在することで疑似的に平衡条件が満たされ、メタンハイドレートが安定に存在できるという説である。しかしながら、過冷却水の存在量が少ないためか、検出の困難さなのか、定量的定性的に評価した報告例がほぼ存在しない。

テラヘルツ波は液体の水に強く吸収される一方、氷やガスハイドレートは比較的透過する。したがって、260K で観測された吸収係数の増大は過冷却水によるものと推測できる。

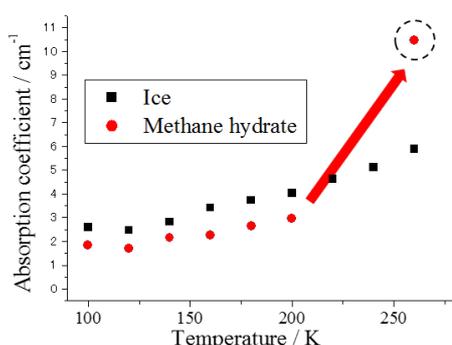


図6. 氷とメタンハイドレートの800GHzにおける吸収係数の温度依存性(100~260K)。氷と200K以下でのメタンハイドレートの吸収係数は緩やかに温度と共に増大するのに対し、260Kにおけるメタンハイドレートは大きな吸収係数の増大を示した。

この増大した吸収係数をメタンハイドレートと過冷却水の吸収係数を用いて近似解析したところ、過冷却水数パーセントの条件において非常によい近似が得られた(図7)。周波数スペクトルにおいてよい近似が得られることは非常に強い証拠であり、メタンハイドレート自己保存効果における過冷却水を観測できていると考えられる。

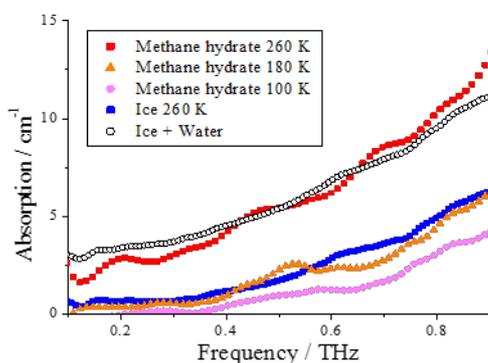


図7. メタンハイドレート、氷の吸収係数の周波数依存性、および過冷却水が存在した場合の近似曲線(点線)。260Kにおけるメタンハイドレートのみ大きな吸収を示している。過冷却水の存在するモデルによる近似曲線が良い精度で一致した。

以上の結果により、分光用冷凍機を組み込んだ THz-TDS 光学系を用いることでガスハイドレートのテラヘルツ波領域での誘電特性、光学特性を算出した。得られた値はモデルを用いた解析により一般化もできている。メタンハイドレートが分解する温度領域における観測からは、吸収係数の大きな増大が見られた。近似曲線を用いた解析などから、この増大は過冷却水による増大であると考えられる。この過冷却水の存在はこれまで仮説として考えられてきたが、定量的定性的に評価している例は少ない。今回の研究によりメタンハイドレートの分解メカニズム解明につながる結果が得られた。

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13件)

H. Uchida, K. Oota, T. Minami, K. Takeya, K. Kawase, Generation of single-cycle terahertz pulse using Cherenkov phase matching with 4-dimethylamino-N⁺-methyl-4'-stilbazolium tosylate crystal, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 10, 2017, 062601

K. Takeya, T. Minami, H. Okano, S. R. Tripathi, K. Kawase, Enhanced Cherenkov phase matching terahertz wave generation via a magnesium oxide doped lithium niobate ridged waveguide crystal, APL Photonics, 査読有, Vol. 2, 2017, 016102

<https://doi.org/10.1364/OL.38.001654>

K. Takeya, R. Takahashi, K. Kawase, Terahertz Time Domain Spectroscopy On Methane Hydrate, Proceedings of Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 査読無, 2016, T5P.05.20.

K. Takeya, K. Muto, Y. Ishihara, K. Kawase, Monitoring Theophylline Concentrations in Saline Using Terahertz ATR Spectroscopy, Applied Sciences, 査読有, Vol. 6, 2016, 72

Y. Guan, M. Yamamoto, T. Kitazawa, S. R. Tripathi, K. Takeya, K. Kawase, A Concealed Barcode Identification System Using Terahertz Time-domain Spectroscopy, Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 査読有, Vol. 36, 2015, 298-311

竹家 啓, 岡野 紘世, トリパティ サロジ, 川瀬 晃道, テラヘルツ波が拓く計測分析技術とその光源, 電子情報通信学会論文誌 C, 査読有, J97-C, 2014, 420-428

K. Takeya, T. Fukui, R. Takahashi, K. Kawase, Dielectric constants of H₂O and D₂O ice in the terahertz frequency regime over a wide temperature range, Journal of Optics, 査読有, Vol. 16, 2014, 094005

S. R. Tripathi, K. Murate, H. Uchida, K. Takeya, K. Kawase, A Fiber-Laser Pumped, High-Power Terahertz Wave Source

Based on Optical Rectification of Femtosecond Pulses in 4-Dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium Tosylate Crystal, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 6, 2013, 072703.

S. Fan, H. Takeuchi, T. Ouchi, K. Takeya, K. Kawase, Broadband terahertz wave generation from a MgO:LiNbO₃ ridge waveguide pumped by a 1.5 μm femtosecond fiber laser, Optics Letters, 査読有, Vol. 38, 2013 pp. 1654-1656

谷 篤史, 菅原 武, 大島 基, 竹家 啓, 大垣 一成, ラジカル観察から明らかとなったガスハイドレートの特徴、低温科学、査読有、71 巻、2013、187-192

[学会発表](計 40 件)

1. K. Kawase, K. Murate, K. Takeya, Nonlinear optical THz generations and applications, The seventh international conference on Optical Terahertz Science and Technology (OTST 2017), 2017 年
2. K. Kawase, K. Okimura, K. Takeya, THz tomography using nonlinear optical effects, Third International Workshop on THz Technology (IWOTT 2017), 2017 年
3. K. Kawase, K. Okimura, Y. Nishizawa, K. Takeya, Film thickness determination using ultrashort terahertz pulses, SPIE Photonics West 2017, 2017 年
4. 竹家啓, 高橋亮平, 川瀬晃道, テラヘルツ波技術を用いたメタンハイドレートの観測, 氷、水、クラスレートの物理化学に関する研究集会, 2016 年
5. 興村晃太郎, 西澤佑司, 太田健吾, 竹家啓, 川瀬晃道, 反射系テラヘルツ時間領域分光法を用いた金属板上の樹脂膜厚測定, シンポジウム「テラヘルツ科学の最先端」, 2016 年
6. 竹家啓, 南翼, 川瀬晃道, チェレンコフ位相整合方式及び導波路型非線形光学結晶を用いたテラヘルツ波発生, 二期第 7 回(第 20 回)「レーザーのカオス・ノイズダイナミクスとその応用」研究会, 2016 年
7. K. Takeya, T. Minami, H. Uchida, K. Kawase, Cherenkov Phase Matched Terahertz Wave Generation From Waveguide Nonlinear Optical Crystals, The 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2016 年
8. K. Takeya, R. Takahashi, K. Kawase, Terahertz Time Domain Spectroscopy On Methane Hydrate, The 41st International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2016 年
9. Kei Takeya, Tsubasa Minami, Kodo Kawase, Enhanced Terahertz Wave Generation via Combination of Cherenkov Phase Matching and Waveguide Crystal, JSAP-OSA Joint Symposia 2016, 2016 年
10. 竹家啓, 高橋亮平, 川瀬晃道, メタンハイドレートのテラヘルツ分光測定, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年
11. Kei Takeya, Tsubasa Minami, Kodo Kawase, Terahertz Generation from Waveguide Nonlinear Optical Crystals Using Cherenkov Phase Matching, EMN Meeting on Terahertz, 2016 年
12. Kei Takeya, Tsubasa Minami, Kodo Kawase, Cherenkov Phase Matched Terahertz Generation from Waveguide Nonlinear Optical Crystals, EMN Meeting on Optoelectronics, 2016 年
13. Tsubasa Minami, Kei Takeya, Kodo Kawase, High power and broadband terahertz wave generation from LiNbO₃ ridge waveguide, 7th International Workshop on Terahertz Technology and Applications, 2016 年
14. 南翼, 山崎 良, 内田 裕久, 竹家 啓, 川瀬晃道, 非線形光導波路を用いた高出力広帯域テラヘルツ波発生, レーザー学会学術講演会 第 36 回年次大会, 2016 年
15. T. Minami, H. Okano, K. Takeya, K. Kawase, High power and broadband terahertz wave generation from LiNbO₃ ridge waveguide, The International Chemical Congress Of Pacific Basin Societies 2015, 2015 年
16. K. Takeya, R. Takahashi, K. Kawase, Optical characterization of hydrogen-bonded materials at terahertz frequencies, The International Chemical Congress Of Pacific Basin Societies 2015, 2015 年
17. Kei Takeya, Tsubasa Minami, Ryo Yamazaki, Hirohisa Uchida, Kodo Kawase, Cherenkov Phase Matched Ultrashort Terahertz Pulse Generation from Nonlinear Crystals, JSAP-OSA Joint Symposia 2015, 2015 年
18. T. Minami, H. Okano, K. Takeya, K. Kawase, High power and broadband terahertz wave generation from LiNbO₃ ridge waveguide, The Second International Symposium on Frontiers in THz Technology, 2015 年
19. Kei Takeya, Ryohei Takahashi, Kodo Kawase, Terahertz Characterization Of Hydrogen Bonded Materials, The 40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2015 年
20. K. Takeya, R. Takahashi, K. Kawase, Optical characterization of gas hydrates at terahertz frequencies, Joint Symposium of The 3rd International Symposium on Microwave /Terahertz Science and Applications (MTSA 2015) and The 6th International Symposium on Terahertz Nanoscience, 2015 年
21. 南翼, 岡野 紘世, 竹家 啓, 川瀬晃道, LiNbO₃ リッジ導波路における高出力広帯域テラヘルツ波発生, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年
22. 高橋 亮平, 竹家 啓, 川瀬 晃道, テラヘルツ波を用いたガスハイドレートの研究,

- 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年
23. Yu Guan, Manabu Yamamoto, Toshiyuki Kitazawa, Saroj R. Tripathi, Kei Takeya, Kodo Kawase, Development of THz barcode for security applications, Optical Terahertz Science and Technology 2015, 2015 年
 24. Hiroyo Okano, Tsubasa Minami, Yu Guan, Saroj R. Tripathi, Kei Takeya, Masahiko Tani, Kodo Kawase, High power Cherenkov phase-matched terahertz wave generation from a LiNbO₃ ridge waveguide, Optical Terahertz Science and Technology (OTST) 2015, 2015 年
 25. 川瀬晃道, トリパティ・サロジ・ラマン, 竹家啓, LiNbO₃ を用いた THz 関連技術の進展, テラヘルツ応用システム研究会, 2015 年
 26. 南翼, 岡野紘世, 竹家啓, 川瀬晃道, LiNbO₃ リッジ導波路からの高出力広帯域テラヘルツ波発生, レーザー学会学術講演会第 35 年次大会, 2015 年
 27. 竹家啓, 南翼, 岡野紘世, 川瀬晃道, チェレンコフ位相整合を用いたテラヘルツ波発生, テラヘルツ秋の学校 2014, 2014 年
 28. 南翼, 岡野紘世, 竹家啓, 川瀬晃道, リッジ導波路型 LiNbO₃ における高出力広帯域テラヘルツ波発生, テラヘルツ秋の学校 2014, 2014 年
 29. 竹家啓, 福井崇史, 高橋亮平, 川瀬晃道, テラヘルツ波領域における氷, ガスハイドレートの光学特性, 雪氷研究大会 (2014・八戸), 2014 年
 30. 川瀬晃道, 竹家啓, 非線形光導波路による高効率テラヘルツ波発生, テラヘルツテクノロジーフォーラム第 6 回テラテクビジネスセミナー, 2014 年
 31. K. Takeya, R. Takahashi, T. Fukui, K. Kawase, Terahertz time domain spectroscopy of hydrogen bonded materials, International Symposium on Frontier of Terahertz Science, 2014 年
 32. Kei Takeya, Kodo Kawase, Terahertz Time Domain Spectroscopy of Hydrogen Bonded Materials in Wide Temperature Range, 13th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2014), 2014 年
 33. 瀬戸淳太, 岡野紘世, 竹家啓, 西澤典彦, 川越寛之, 川瀬晃道, チェレンコフ位相整合方式による LiNbO₃ リッジ導波路からの高出力テラヘルツ波発生, レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会, 2014 年
 34. 管宇, Fan Shuzhen, 竹家啓, 川瀬晃道, Study of cross polarization effect of parabolic mirrors in THz spectroscopic setup, テラヘルツ秋の学校 2013, 2013 年
 35. 竹家啓, トリパティ・サロジ, 川瀬晃道, テラヘルツ波が拓く計測分析技術とその光源, 2013 年電子情報通信学会ソサイエティ大会, 2013 年
 36. Kei Takeya, Shuzhen Fan, Hajime Takeuchi, Kodo Kawase, Broadband Terahertz Wave Generation From Ridge Waveguide, The 38th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 2013 年
 37. Saroj R. Tripathi, Kousuke Murate, Hirohisa Uchida, Kei Takeya, Kodo Kawase, High Average Power and Broadband THz Wave Generation Scheme Via Optical Rectification in 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium-tosylate Crystal, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR 2013), 2013 年
 38. Kei Takeya, Shuzhen Fan, Hajime Takeuchi, Kousuke Kajiki, Toshihiko Ouchi, Kodo Kawase, Cherenkov Phase-Matched Terahertz Wave Generation Using Ridge-type Waveguide, The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim, 2013 年
 39. Saroj R. Tripathi, Takashi Sugiyama, Kousuke Murate, Kei Takeya, Kodo Kawase, Broadband and high power THz wave generation using femtosecond fiber laser in 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate crystal, The 2nd Advanced Lasers and Photon Sources conference, 2013 年
 40. Shuzhen Fan, Hajime Takeuchi, Kousuke Kajiki, Toshihiko Ouchi, Kei Takeya, Kodo Kawase, Cherenkov Phase-Matched Terahertz Wave Generation from Ridge-type Waveguide, The 2nd Advanced Lasers and Photon Sources conference, 2013 年
- 〔図書〕(計 1 件)
1. K. Takeya, K. Kawase, Terahertz Spectroscopy - A Cutting Edge Technology, Research on hydrogen bonded materials using terahertz technology, INTECH, 2017 年
- 〔産業財産権〕(計 0 件)
- 〔その他〕
ホームページ等
http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100005806_ja.html
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
 - (4) 研究協力者
福井崇史 (FUKUI, Takashi)
高橋亮平 (TAKAHASHI, Ryohei)