

メタンハイドレートの
高圧物性に関する研究

**Studies on Methane Hydrates
under High Pressure**

平成 16 年 4 月

April, 2004

学位論文：博士(工学)甲236

熊 崎 達 也

Tatsuya Kumazaki

メタンハイドレートの高圧物性に関する研究

目 次

序 論

序-1	本研究の背景および目的	1
序-2	ガスハイドレートについて	2
序-3	本論文の構成	5
	参考文献	

第一部 メタンハイドレートの高圧ラマン散乱

第1章 高圧ラマン散乱

1-1	はじめに	6
1-2	ラマン散乱の原理	6
1-3	基準振動	9
1-4	ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC)	10
1-5	圧力測定法	11

第2章 実験方法

2-1	はじめに	12
2-2	試料の封入方法	12
2-3	単結晶作製手順	14
2-3-1	メタンハイドレート高圧Ⅰ相単結晶作製	14
2-3-2	メタンハイドレート高圧Ⅱ相単結晶作製	16
2-4	ラマン散乱測定装置	17

第3章 実験結果および考察

3-1	はじめに	18
3-2	高圧力下メタンハイドレートの顕微鏡観察	18
3-3	高圧力下メタンハイドレートのその場ラマン散乱測定と 相転移	21
3-4	まとめ	24
	参考文献	

第二部	メタンハイドレートの高圧ブリュアン散乱	
第1章	高圧ブリュアン散乱	
1-1	はじめに	26
1-2	ブリュアン散乱	26
1-3	DAC 中のブリュアン散乱	28
1-4	立方晶結晶のブリュアン散乱解析法	30
第2章	実験方法	
2-1	はじめに	32
2-2	ブリュアン散乱用メタンハイドレート単結晶作製手順	32
2-3	ブリュアン散乱測定装置	35
第3章	実験結果および考察	
3-1	はじめに	39
3-2	ブリュアン散乱スペクトル	39
3-3	フィッティング結果	40
3-4	弾性定数と密度の比の圧力依存性	41
3-5	ケージ占有率と弾性定数の圧力依存性	43
3-6	弾性的異方性	45
3-7	まとめ	47
	参考文献	
総括		49
謝辞		51
著者略歴		52
本学位論文に関する発表論文リスト		53

序 論

序 論

序-1 本研究の背景および目的

ガスハイドレートとは、水分子が水素結合して形成するカゴ状フレームの中に気体分子が取り込まれた氷状の固体物質である[1]。メタンを主成分とする天然ガスハイドレートが、大陸棚や深海底、あるいは極域永久凍土地帯など地球上の広い範囲に存在することが明らかになっており、わが国近海においても国の基礎調査坑井の掘削探査により、深度 300 m 程度以深の海底地層中に、それらが大量に存在することが明らかにされつつある。その膨大な埋蔵量と、石油、石炭に比較して地球温暖化への影響が小さいという理由から、メタンハイドレートが新しいエネルギー資源として注目を集めている。

メタンハイドレートは低温高圧（氷点付近の温度と水深 300 m 程度以深に相当する圧力）のもとで安定に存在するが、温度・圧力の変化に対して非常に敏感である。また、メタンガスが二酸化炭素の二十数倍ともいわれる温室効果ガスであることから、環境問題の観点からはメタンハイドレートは両刃の剣であり、高圧力下の海底などに存在するメタンハイドレートの掘削、採取など開発の可能性を探る上で、高圧基礎物性に関する研究は重要である。

一例として、海底のハイドレートの存在および埋蔵量の推定には地震波測定による BSR(Bottom Stimulating Reflector：海底擬似反射面[2])の探査が行われるが、これから定量的な議論をおこなうためにはハイドレートの弾性的性質（音速、弾性定数、体積圧縮率など）を知らなければならない。またハイドレートをエネルギー資源として採掘、利用するためにはハイドレートの熱的および機械的性質の把握が必要である。

しかし、これまでメタンハイドレートの弾性的性質に関しては、Kieft ら (1985)[3]がブリュアン散乱測定によりメタンハイドレートを含むいくつかのガスハイドレートの縦音響(LA)モードの平均音速の決定を行っているのみで、精密な弾性的性質に関する評価はされていないのが現状である。

本研究では高圧力発生装置ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いてメタンハイドレート単結晶試料を作製し、ラマン散乱およびブリュアン散乱等の光散乱測定により、その弾性的性質・力学的構造安定性を精密に評価することを目的とする。

序-2 ガスハイドレートについて

水に気体分子を溶解させ低温高圧力下の環境に置くことで、通常の水の固体結晶とは異なる疎水性の水和物結晶が生成する。水と気体分子からなるこの結晶は、水分子によって作られるカゴ（ケージ）に気体分子が包接される構造をとっている。これをガスハイドレート（gas hydrates）あるいはクラスレートハイドレート（clathrate hydrates）と呼ぶ。ここで水分子をホスト分子、取り込まれるガス分子をゲスト分子と呼ぶ。そしてゲスト分子の存在が、氷の構造とまったく異なるガスハイドレートの構造を可能にしている。このゲスト分子になる気体には様々な物質が存在するが、その多くは水に対して低い親和性を示す。Fig. 序.2.1[4]に示すようにゲスト分子の大きさにより形成されるハイドレートの構造に違いが生ずる。

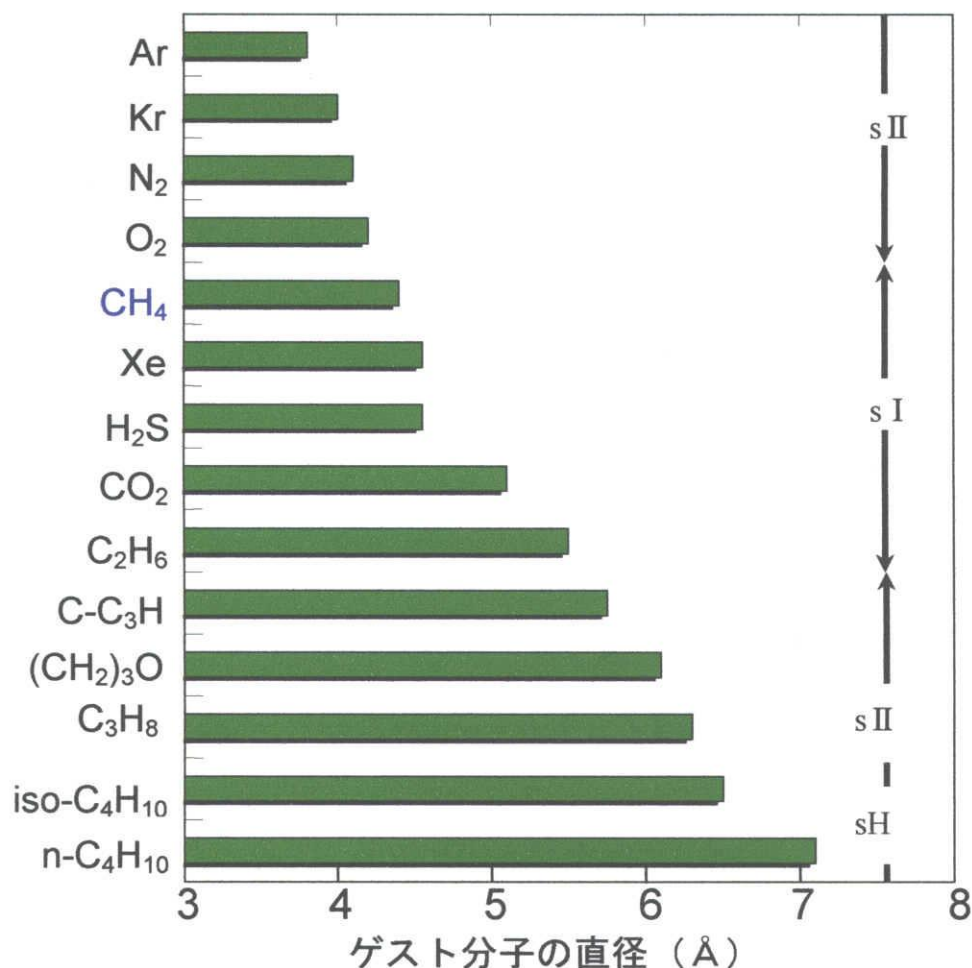


Fig. 序.2.1 ゲスト分子の大きさとガスハイドレートの構造

現在分かっている主なハイドレートの構造は Fig. 序.2.2[5] に示すように、構造 I (s I 型)、構造 II (s II 型) および構造 H (s H 型) である。s I 型は、正 5 角形 12 個からなる 12 面体 $[5^{12}]$ (S-ケージ)が体心立方格子の各格子点に位置し、正 5 角形 12 個及び正 6 角形 2 個からなる 14 面体 $[5^{12},6^2]$ (M-ケージ)がその隙間を埋める体心立方晶構造をとり、s II 型では、正 5 角形 12 個及び正 6 角形 4 個からなる 16 面体 $[5^{12},6^4]$ (L-ケージ)がダイヤモンド格子を形成し、12 面体 $[5^{12}]$ (S-ケージ)がその隙間を埋める構造になる。また s H 型は 2 種類の 12 面体 $[5^{12}]$ (S-ケージ)および $[4^3, 5^6,6^3]$ (M'-ケージ)と 20 面体 $[5^{12},6^8]$ (L'-ケージ)の 3 種類のケージから構成される六方晶である。Table 序.2.1[1,6]に 3 種類のハイドレートの各構成ケージの種類と、その大きさを示す。ハイドレートを構成するケージの大きさ、すなわちケージ内部空間サイズの違いから、その中に取り込まれたゲスト分子の挙動に相違が生じるため、ラマン散乱測定による情報からケージサイズを読み取ることができる。

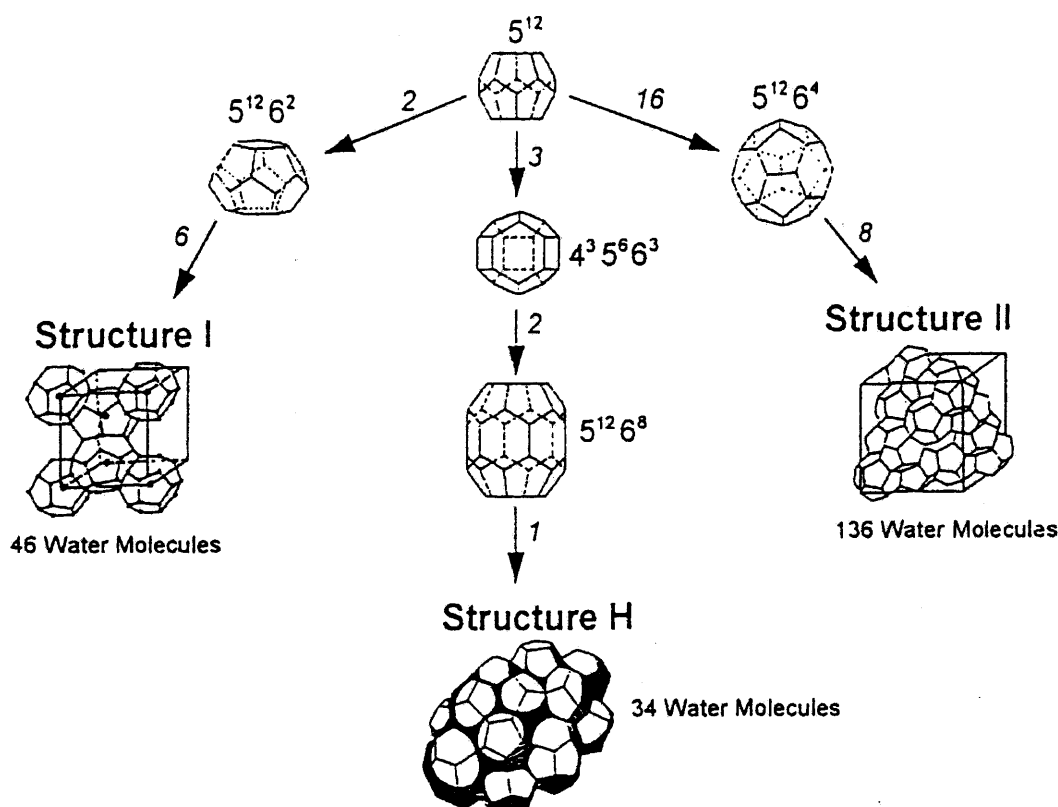


Fig. 序.2.2 ハイドレートの構造とケージ構成

Table 序.2.1 ハイドレートを構成するケージとその大きさ

Hydrate Property	Structure I (sI)		Structure II (sII)		Structure H (sH)		
Cavity type	5^{12} (S-cage)	$5^{12}6^2$ (M-cage)	5^{12} (S-cage)	$5^{12}6^4$ (L-cage)	5^{12} (S-cage)	$4^35^66^3$ (M'-cage)	$5^{12}6^8$ (L'-cage)
Radius (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Cages /unit cell	2	6	16	8	3	2	1
H ₂ O molecules/cell	46		136		34		
Crystal type	Cubic Pm3n (bcc)		Cubic Fd3m (diamond)		Hexagonal		
Lattice constants (Å)	$a = 12$		$a = 17.3$		$a = 12.26; c = 10.17$		

Fig. 序.2.3[7] に本研究の対象となるメタンハイドレートの s I 型構造とその中に取り込まれたゲスト分子の概念図を示す。灰色丸がケージを構成する H₂O の酸素原子の位置を、黄色丸がゲスト分子を示す。

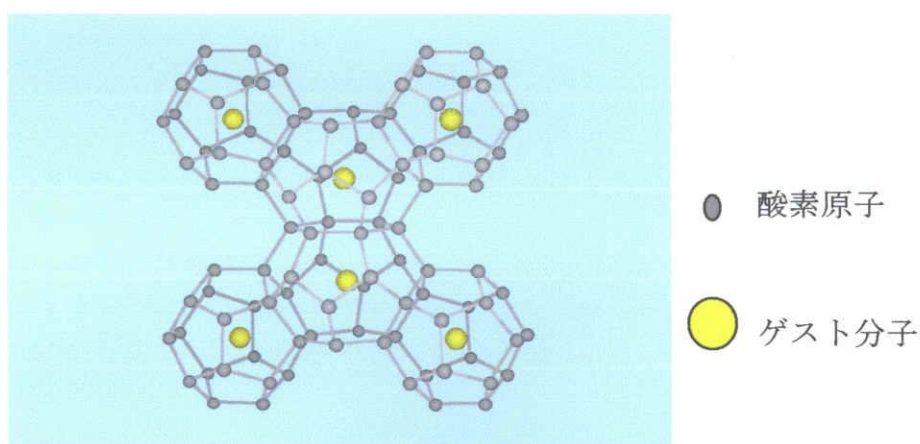


Fig. 序.2.3 ハイドレート構造 s I 型

s I 型の単位格子は 2 個の S 包接かご (5 角形 12 面体で構成される) と、6 個の M 包接かご (5 角形 12 面と 6 角形 2 面で構成される) で構成される。これらのかごにゲスト分子 CH₄ がそれぞれ 1 個ずつ全て充たされたものがメタンハイドレート (CH₄ · 5.75H₂O) である。

序-3 本論文の構成

本論文の構成は二部からなり、第一部では高圧ラマン散乱測定の原理及びメタンハイドレート単結晶の作製方法および、作製した単結晶を用いた高圧ラマン実験手順について説明し、実験結果と考察において、ラマン散乱スペクトルの測定結果よりメタンハイドレート単結晶の MH-s I \rightarrow MH-II \rightarrow MH-III 相への圧力誘起による相転移を観測・確認し、その特徴を詳述する。

第二部ではブリュアン散乱測定 of 原理及び実験手順について説明し、実験結果と考察において、ブリュアン散乱測定により、メタンハイドレート単結晶の MH-s I 立方相の、圧力 0.58 GPa までの各方向の音速、3つの弾性定数、体積弾性率、弾性的異方性等の圧力依存性について詳述する。

最後に本論文の結論について要約する。

参考文献

- [1] E. D. Sloan: *Clathrate Hydrate of Natural Gases*, 2nd Ed.(Marcel Dekker, New York, 1998).
- [2] 松本 良, 奥田 義久, 青木豊: メタンハイドレート・21 世紀の巨大天然ガス資源, 日経サイエンス, (1994)253.
- [3] H. Kiefte, M. J. Clouter, R. E. Gagnon: J. Phys. Chem., **89** (1985) 3103.
- [4] 荒田 洋治 : 水の書, 共立出版(1998).
- [5] A. A. Khokhar, J. S. Gudmundsson, E. D. Sloan: Fluid Phase Equilibria, **150-151** (1998) 383-392.
- [6] S. Subramanian, R.A. Kini, S.F. Dec, E.D. Sloan: Chemical Engineering Science, **55** (2000)1981-1999.
- [7] E. Suess *et al.*: 日経サイエンス, **74** (2000) 3.

第一部

メタンハイドレートの高圧ラマン散乱

第1章 高圧ラマン散乱

1-1 はじめに

ラマン分光法は、分子からのメッセージである分子振動を読み取る手段として古くから赤外分光法とともに利用されてきた。ラマン散乱測定により分子の振動スペクトルを観測することで得られたラマン散乱ピークは、分子に照射したレーザー光の周波数から分子の振動周波数分だけシフトした位置に現れるために、そのシフト量を測定することで分子の振動構造を知ることができる。それによって分子の構造安定性、相転移などが評価でき、物質の基本的性質の情報を得ることが可能である。

1-2 ラマン散乱の原理

分子に可視～紫外領域の光を照射すると光は分子によって散乱される。この散乱光には振動数 ν_0 の入射光のほかに、振動数 $\nu_0 \pm \nu$ の非常に弱い光が観測される。この現象をラマン (Raman) 散乱という。ここで、2 原子分子をモデルにラマン散乱の原理について考える。入射光の電場 E を

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (1-2-1)$$

のように表すと、この E によって誘起される分子の分極 P は、

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (1-2-2)$$

となる。ここで α は分子の分極率である。2 原子分子が、振動数 ν で微小振動しているとすると、2 原子間平衡距離からの変位 q は、

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu t \quad (1-2-3)$$

と表せる。一般に、分極率 α は分子の振動によって揺らいでいるので、 α は q によって展開できる。 α のマクローリン展開は、

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_0 q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 \alpha}{\partial q^3} \right)_0 q^3 + \Lambda \quad (1-2-4)$$

のように表される、 q が小さい場合には2次以上の項は無視してもよいので、

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos 2\pi \nu t \quad (1-2-5)$$

となる。よって、誘起される分極 P は、式 (1-2-5) を式 (1-2-2) に代入して、

$$\begin{aligned}
P &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu t \\
&= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t]
\end{aligned}
\tag{1-2-6}$$

と表せる。右辺の第1項は、入射光と同じ振動数 ν_0 の散乱光 (Rayleigh 散乱光) を表し、第2項は、分子の振動数だけ入射光の振動数からシフトした散乱光を表している。振動数 $\nu_0 + \nu$ の光を anti-Stokes 散乱光、振動数 $\nu_0 - \nu$ の光を Stokes 散乱光と呼ぶ。(Fig.1.2.1)

以上のことから、ラマン散乱を観測することによって物質を構成している分子の振動数を知ることができる。また、式 (1-2-6) よりラマン散乱が起こる条件は、

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0
\tag{1-2-7}$$

である。つまり分子が振動変位したときに分子の分極率が変化する必要がある。分子の振動モードがこの条件を満たすときラマン活性であるといいラマン散乱が観測される。これに対してこの条件を満たさないときはラマン不活性であるという。

anti-Stokes 散乱光は Stokes 散乱光に比べて強度が非常に弱く、シフトが大きくなるにつれて観測が困難になるので、我々は、通常 Stokes 散乱光を観測する。強度が弱くなる理由は量子力学的に説明できる。ラマン散乱は入射光 (フォトン) と分子振動 (フォノン) の間のエネルギー交換による現象と考えることができる。このエネルギー準位を Fig.1.2.2 に示す。本研究で用いる可視領域の入射光では、電子の励起エネルギーには足りないので、電子は瞬時に仮のエネルギー準位に励起され、直ちに基底準位に戻る。このとき分子がもとの準位より高い準位に遷移するならば、2準位間のエネルギー差だけ振動数の低い光が散乱される (Stokes 散乱光)。また、もとの準位より低い準位に遷移するときには、逆にエネルギーの差だけ振動数の高い光が散乱される (anti-Stokes 散乱光)。各エネルギー準位に分布する分子数の比は、Maxwell-Boltzmann 分布に従い、

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp \left[-\frac{h\nu}{kT} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) \right] = \exp \left[-\frac{h\nu}{kT} \right]$$

$$= \exp \left[- \frac{hc \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})}{kT} \right] \quad (1-2-8)$$

と表される。エネルギー準位 E_0 、 E_1 の状態にある分子の数をそれぞれ N_0 、 N_1 とし、 $E_1 - E_0 = h\nu$ 、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 h はプランク定数、 c は光速である。anti-Stokes 散乱光と Stokes 散乱光の強度はそれぞれ N_1 、 N_0 に比例するため、式 (1-2-8) は両者の強度比となる。この式より振動数 ν (波数 $\tilde{\nu}$) が大きくなるにつれて anti-Stokes 散乱光の強度が Stokes 散乱光に比べて非常に弱くなることがわかる。

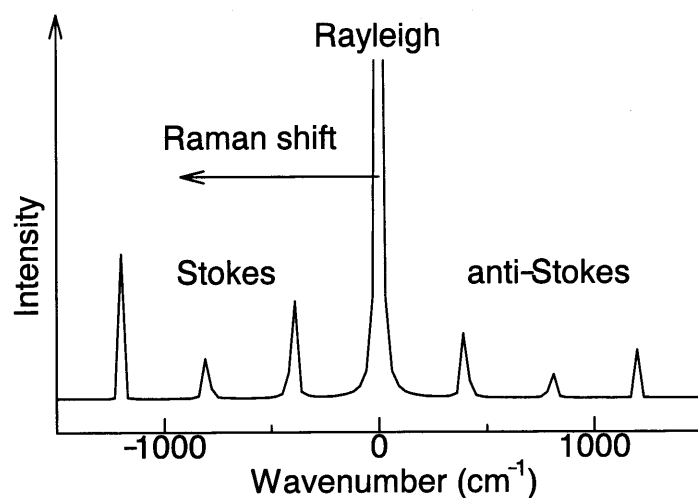


Fig.1.2.1 ラマンスペクトルの例

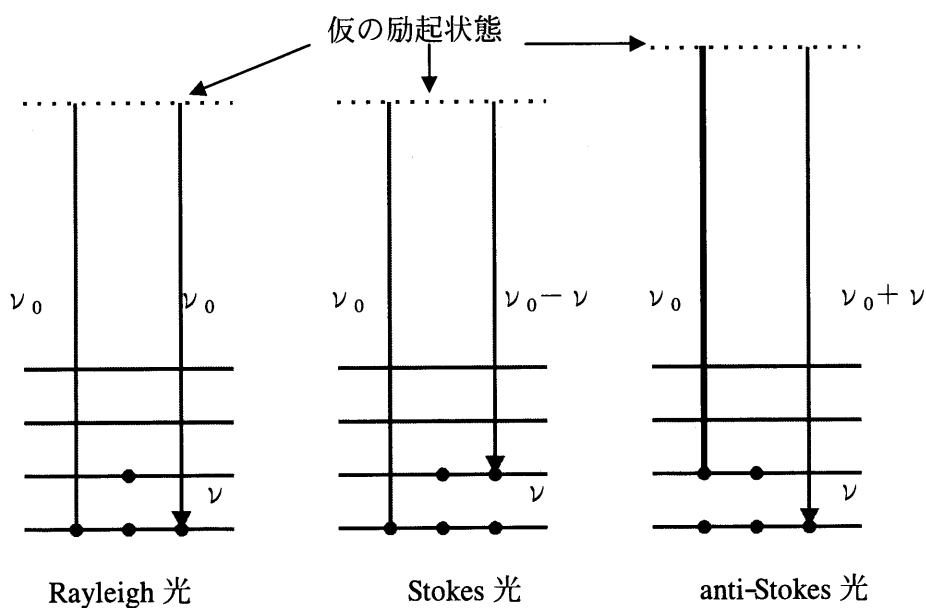


Fig.1.2.2 量子力学的な模式図

1-3 基準振動

本研究ではメタンハイドレートを形成する H_2O および CH_4 分子の基準振動を予め把握する必要がある。分子の対称性に関する群論より、 CH_4 と H_2O 分子の期待されるラマンスペクトルと実際に観測される振動数は次のとおりである。

CH_4 分子は正四面体の構造（点群 T_d ）であり 9 つ（ $3 \times 5 - 6 = 9$ ）の基準振動モードを持つが、分子の対称性から 1 つの全対称振動（ A_1 ）、1 つの 2 重に縮退した振動（E）および 2 つの 3 重に縮退した振動（ F_2 ）の 4 つの振動モードになる。全てラマン活性であり、それぞれ ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 と名付け Table1.3.1[1]に実際に観測される 4 つの振動モードの基準振動数を示す。

H_2O 分子は二等辺三角形の構造（点群 C_{2v} ）であり、2 つの対称振動（ A_1 ）と 1 つの非対称振動（ B_1 ）の 3 つ（ $3 \times 3 - 6 = 3$ ）の基準振動モードを持つが、後者はラマン不活性である。これらをそれぞれ ν_1 , ν_2 , ν_3 とし、同様に Table1.3.2[1]に基準振動数を示す。参考に Table1.3.3[2] に H_2O の各相におけるラマン周波数の一覧を示す。

Table 1.3.1 CH_4 の基準振動数

振動モード	振動数 (cm^{-1})
ν_1 (A_1)	2914
ν_2 (E)	1533
ν_3 (F_2)	3018
ν_4 (F_2)	1306

Table 1.3.2 H_2O の基準振動数

振動モード	振動数 (cm^{-1})
ν_1 (A_1)	3210
ν_2 (A_1)	1650
ν_3 (B_1)	3430

Table 1.3.3 H_2O 各相におけるラマン周波数

単位:波数 (cm^{-1})

振動モード	水蒸気	氷 I h	氷 II	氷 III	氷 V	氷 VI	氷 VII	水
O-H 伸縮	3655	3085 3210	3194 3314	3159 3281	3181 3312	3204	3348 3440 3470	3210 3430
変角	1595	1650	1690	1690	1680			1650
格子振動		225	~151		169	160~ 200	260	

1-4 ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC)

本研究ではブリッジマン対向型アンビルと呼ばれるダイヤモンド・アンビル・セル (以下 DAC) を使用した。その構造を Fig.1.4.1 に示す。原理は単純で、二つの向かい合ったダイヤモンド・アンビルで金属ガasketを挟み込むことによって高圧力を発生させている。

圧力 P は、

$$P = \frac{F}{S} \quad (F: \text{力}, S: \text{面積}) \quad (1-4-1)$$

で定義される。DAC では加圧面積 S を小さくすることにより高圧力を得る。微小な面積に過大な圧力を発生させるため、この部分に最も硬い物質であるダイヤモンドを用いている。そのため、小さな力で数 GPa (1 GPa=約 1 万気圧) という非常に高い圧力を簡単に発生させることが可能になっている。

DAC は、小型軽量ながら超高圧を簡単に発生でき、X 線、可視光線、赤外線に対して透明なダイヤモンド・アンビルを用いているのでラマン散乱、ブリュアン散乱などの光散乱実験にも適している。さらに顕微鏡下での結晶の成長過程や相転移の観測も容易におこなえるという利点があげられる。一方、加圧面積が小さいために体積の大きな試料を得ることができないという欠点もある。

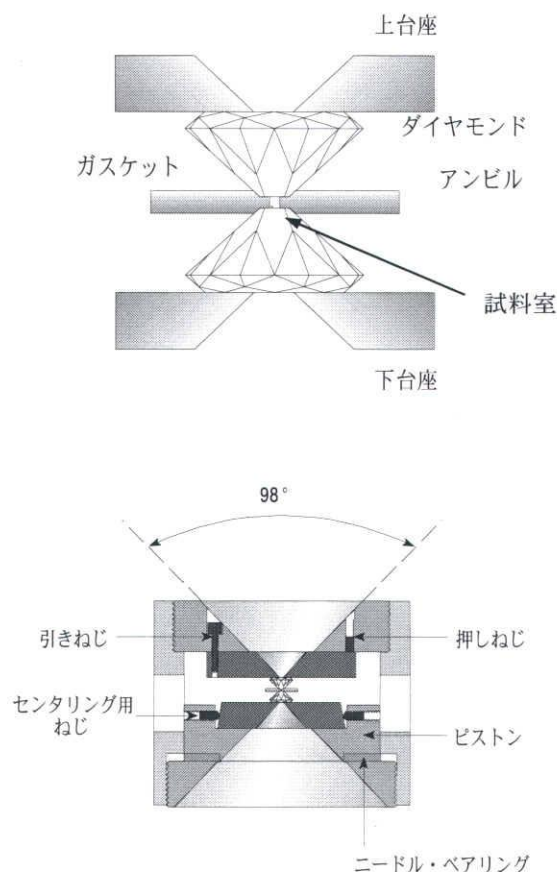


Fig.1.4.1 ダイヤモンド・アンビル・セル
(DAC)

1-5 圧力測定法

DAC 試料室内の圧力測定[2]はルビー蛍光法によりおこなう。ルビー蛍光法は 1975 年にアメリカの NBS グループによって開発され、試料室内に直径 $10\mu\text{m}$ 程度のルビー小片を入れることで圧力測定ができるため、DAC を用いた実験で広く用いられるようになった。

常温常圧下におけるルビー蛍光線の波長は、

$$R_1=694.2\text{nm} \quad (=14405\text{cm}^{-1})$$

$$R_2=692.8\text{nm} \quad (=14434\text{cm}^{-1})$$

である。ルビーを加圧すると蛍光線の波長は長波長側にシフトし、室温下における圧力 P と R_1 線のシフト $\Delta\lambda$ の関係は 19.5 GPa 以下の領域において、

$$P(\text{GPa}) = 2.74 \cdot \Delta\lambda \quad (\text{nm}) \quad (1-5-1)$$

の関係式が成り立つ。

その後、1978 年に Mao らにより、約 100 GPa までの圧力 P と R_1 線のシフト量の関係が次式のように示され、圧力測定領域の拡張がおこなわれた。

$$P(\text{GPa}) = 380.8 \cdot \left\{ \left(\frac{\lambda_0 + \Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^5 - 1 \right\} \quad (1-5-2)$$

λ_0 : 常温常圧下における R_1 線の波長 (nm)

$\Delta\lambda$: 高圧力下の R_1 線のシフト量 (nm)

Fig.1.5.1 に式(1-5-1)、式(1-5-2)のグラフを示す。約 20 GPa の測定範囲では二つの関係式はよく一致する。本研究は約 3 GPa 以下の圧力範囲でおこなわれているので、式(1-5-1)を使用した。この式を圧力と波数の関係に書き直すと、

$$P(\text{GPa}) = 0.1325 \cdot \Delta\nu \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (1-5-3)$$

になる。

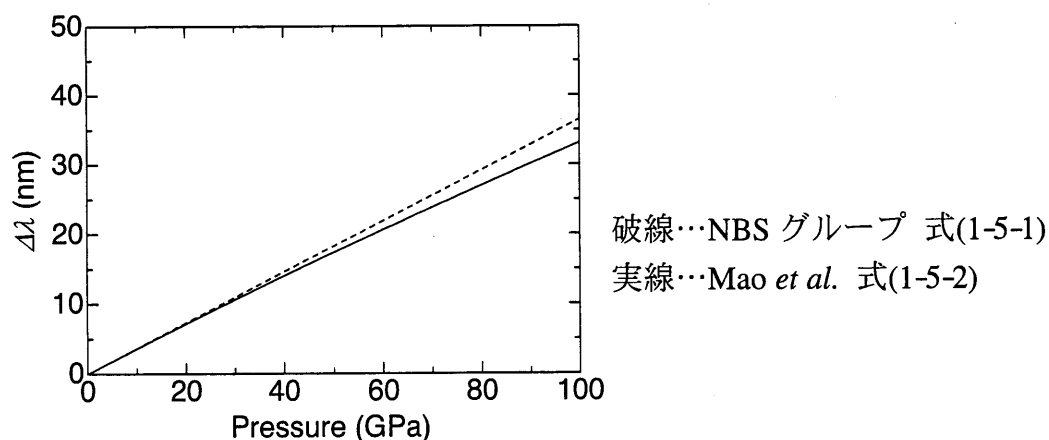


Fig.1.5.1 R_1 線の圧力依存性

第2章 実験方法

2-1 はじめに

メタンハイドレートの相転移などの高圧物性を研究する手始めとして、DACを用いてメタンハイドレート単結晶の作製をおこなった。DACへの試料(CH_4 および H_2O)封入には気体試料封入容器(Fig.2.2.2)および、気体試料封入装置(Fig.2.2.3)を用い、顕微鏡によりDAC試料室内の H_2O 、 CH_4 、メタンハイドレートの状態を観察しながら微妙な圧力のコントロールにより、メタンハイドレートの高圧Ⅰ相と、高圧Ⅱ相の単結晶作製に成功した。

2-2 試料の封入方法

本研究では試料のDACへの封入をおこなうために、まず常温常圧下において圧力測定用ルビー小片を入れたDACの試料室(ガスケット:SUS301鋼板、試料室空間:直径 $300\mu\text{m}$ φ、深さ $300\mu\text{m}$)に、注射器を用いて H_2O を満たし封入する(Fig.2.2.1)。次に、DACを封入容器ギアボックス(Fig.2.2.2)に入れ密閉し気体試料封入装置(Fig.2.2.3)に装填する。ギアボックスのハンドルを回転させ試料室を解放後、気体試料封入装置コンプレッサーにより CH_4 ガスを充填し800 atm.まで加圧する。その後、試料室を再び閉じることにより CH_4 と H_2O を同時に封入した。その様子をFig.2.2.4に示す。試料の CH_4 ガスは研究用純度99.9%のものをを用いた。

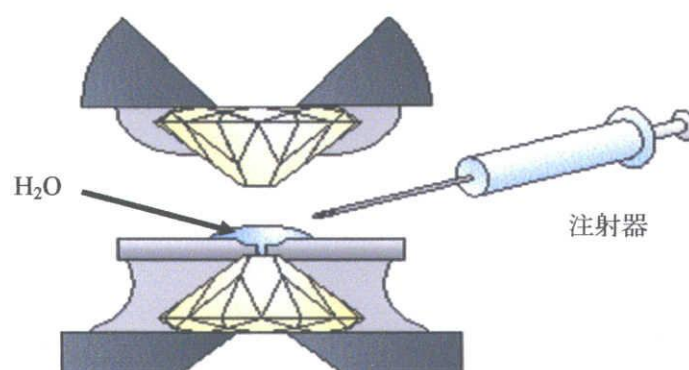


Fig2.2.1 注射器による H_2O のサンプリング

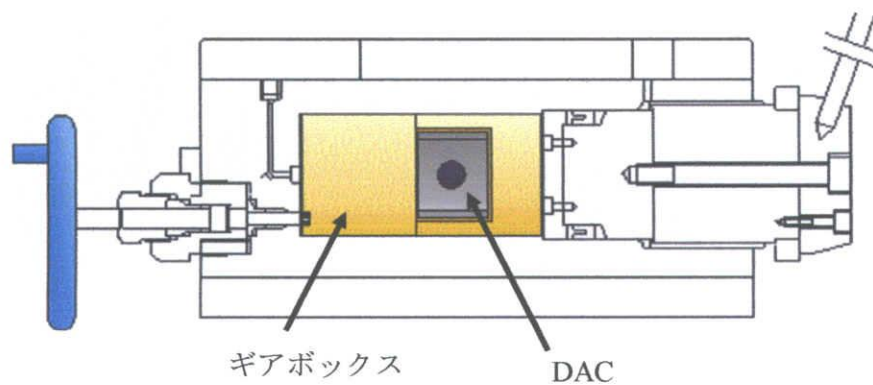


Fig.2.2.2 封入容器内

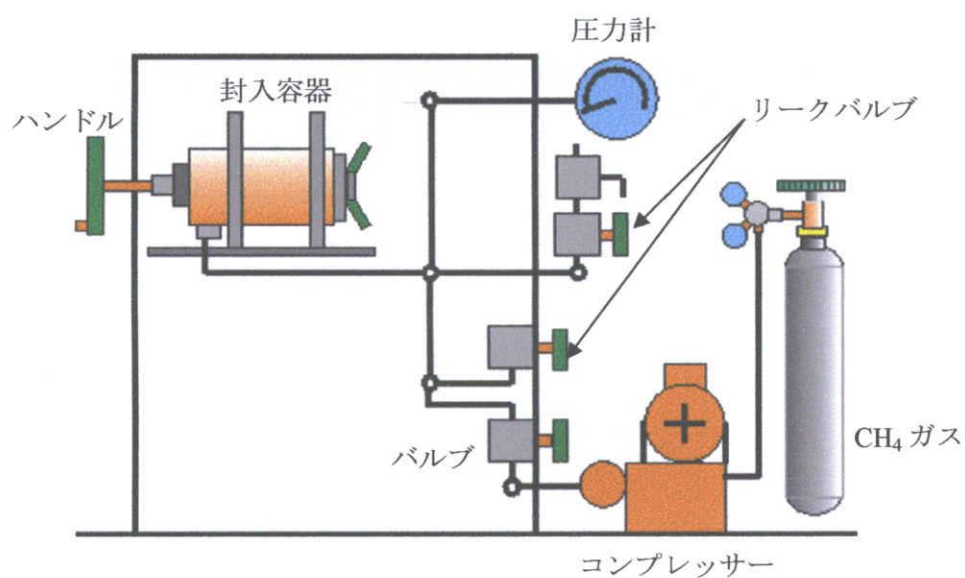


Fig.2.2.3 気体試料封入装置

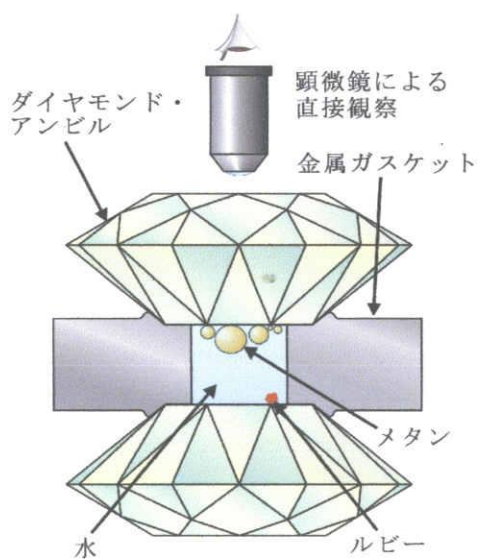


Fig.2.2.4 顕微鏡による直接観察

2-3 単結晶作成手順

2-3-1 メタンハイドレート高压 I 相単結晶作製

メタンハイドレートの圧力-温度相図 (Fig.2.3.1.1) [3]に基づいて、DAC 内の圧力を制御することにより、メタンハイドレート高压 I 相 (MH-s I) の単結晶を常温において作製した。Fig.2.3.1.1 において、よく知られた H_2O とメタンハイドレートの相図を、それぞれ青実線、赤破線で表す。メタンハイドレートの相境界線 A、B はそれぞれ高压 I 相 (MH-s I) と、高压 II 相 (MH-II) の分解曲線に対応し、曲線の低温側がメタンハイドレートのそれぞれの安定領域である。

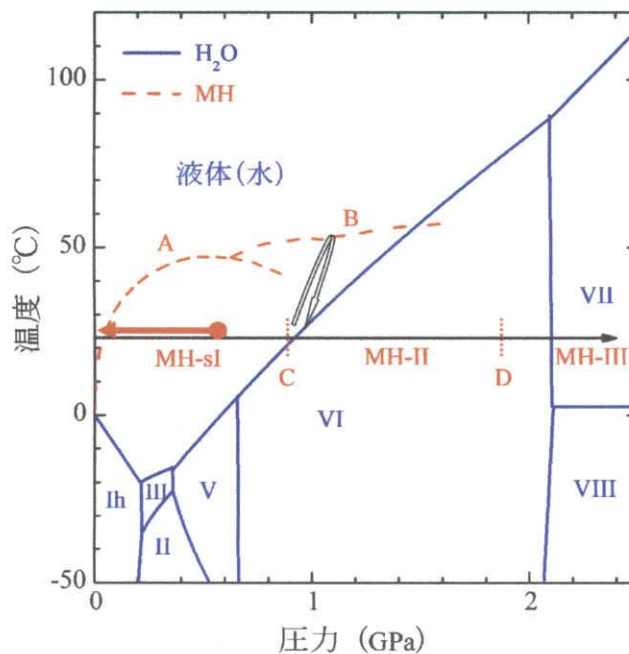


Fig.2.3.1.1 H_2O とメタンハイドレートの圧力-温度相図

サンプリングの直後の DAC 内圧力は $P = 0.60 \text{ GPa}$ (296 K) であった。この圧力下では H_2O (水)-MH-sI の 2 相共存状態であるが、この MH-s I は多結晶でありラマン測定には適さない (Fig.2.3.1.2(a))。この後、液体 H_2O に溶解する CH_4 が液泡となって現れるまで減圧し ($P = 0.02 \text{ GPa}$, Fig.2.3.1.1 赤実線矢印)、これらの液泡が集約するのを待った (Fig. 2.3.1.2(b)および(c))。この状態で、わずかに加圧するとメタン液泡は縮小するとともに、MH-s I 単結晶が複数出現し成長を始

めた。さらに常温、 $P = 0.02$ GPa 付近において顕微鏡により DAC 試料室内の状態を直接観察(Fig.2.2.4)しながら、微妙な加減圧を繰り返すことにより、結晶や CH_4 液泡の数を減らし、大きな結晶を成長させることが可能である。このようにして最終的に1個の MH-s I 単結晶を成長させた(Fig. 2.3.1.2(d))。ここにおいて MH-s I 単結晶と CH_4 が溶解した液体 H_2O (水) が共存している。

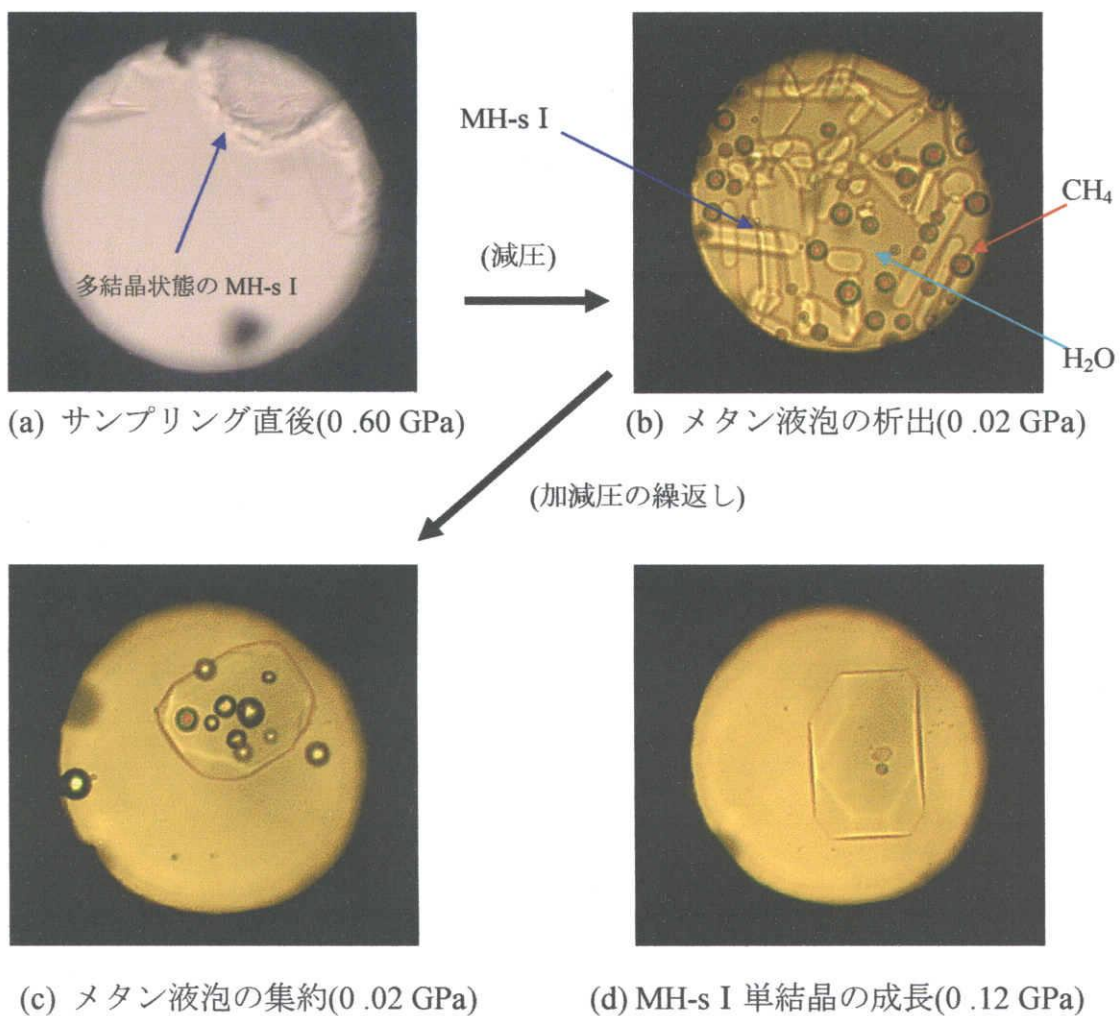



Fig.2.3.1.2 MH-s I 相の単結晶成長過程

2-3-2 メタンハイドレート高压Ⅱ相単結晶作製

次章の実験結果および考察において述べるように、メタンハイドレート高压Ⅰ相 (MH-sⅠ) 単結晶は加圧に伴い、高压Ⅱ相 (MH-Ⅱ) に相転移する。しかし、この相転移は固体-固体相転移であるため、相転移した MH-Ⅱは多結晶状態になる。よって MH-Ⅱ単結晶を得るために Fig.2.3.1.1 のメタンハイドレート の圧力-温度相図に示した矢印  の領域において、MH-Ⅱ単結晶を作製した。すなわち、「2-2 試料の封入方法」と同様に、常温において試料の DAC への封入をおこない、温度約 50 °C、圧力約 1.0 GPa に昇温、加圧し、H₂O と液体 CH₄、MH-Ⅱの 3 相共存状態(Fig. 2.3.2.1(a))をつくり、微妙な温度変化を繰り返すことにより、メタン液泡の数を減らし最終的に 1 個の MH-Ⅱ単結晶を成長させた(Fig. 2.3.2.1(b))。

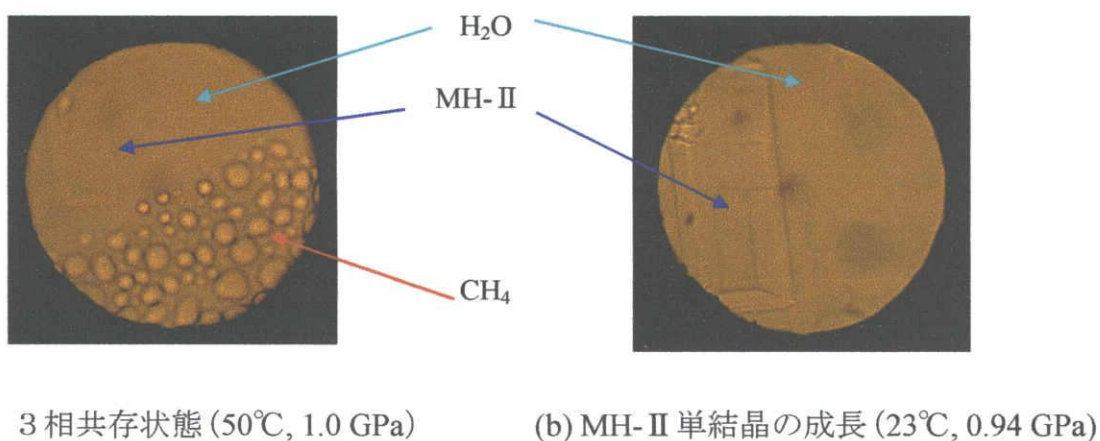


Fig.2.3.2.1 MH-Ⅱ相の単結晶成長過程

2-4 ラマン散乱測定装置

Fig.2.4.1 に本研究で使用したラマン散乱測定装置を示す。光源には波長 514.5 nm の Ar イオンレーザーを使用し、100 mW の出力で用いた。分光器には NR-1800 トリプルモノクロメーターを、スペクトルの検出には Princeton 製の液体窒素冷却 CCD Detector 型式:ST-135 Controller を用いた。またデータの収集および解析はパーソナルコンピュータを使用した。測定はすべて顕微分光でおこなった。

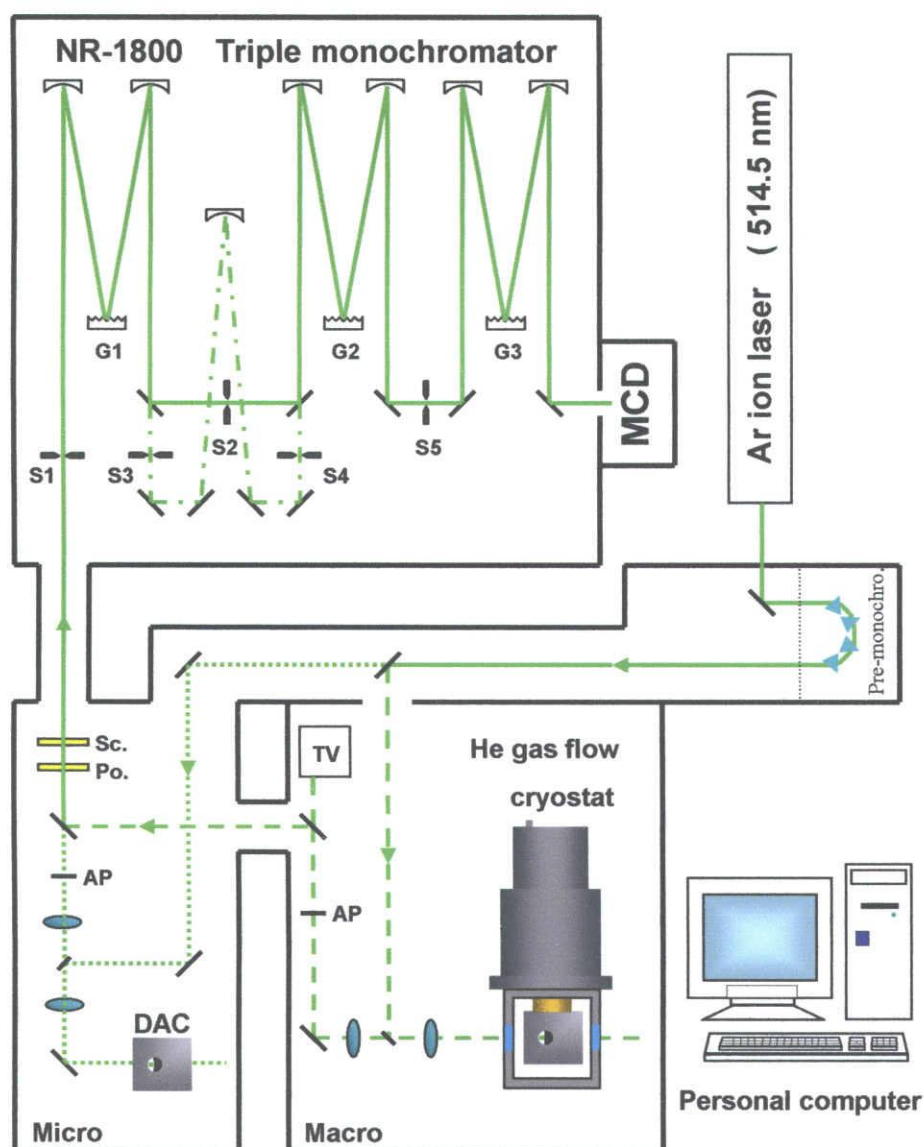


Fig.2.4.1 ラマン散乱測定装置

第3章 実験結果および考察

3-1 はじめに

前章で述べたように $P = 0.02$ GPa 付近において微妙な加減圧を繰り返すことにより、DAC 試料室内にメタンハイドレート MH-s I 相の単結晶を作製しラマン測定および、顕微鏡目視観察を開始した。最終的に $P = 5.02$ GPa ($T = 296$ K) まで、その場ラマン測定をおこないメタンハイドレートの相転移を確認した。ただし加圧によって約 0.90 GPa で新しい MH-II 相へ転移した結晶は、固体-固体相転移であるため多結晶となるので、MH-II 単結晶のミクロな状態や相転移の正確な研究を行なうために、温度約 50°C, 圧力 1.0 GPa における、 H_2O (水)– CH_4 (流体)–MH-II の 3 相共存状態から MH-II 単結晶を直接作製し、単結晶の顕微鏡観察やラマン散乱測定を行なった。

3-2 高圧力下メタンハイドレートの顕微鏡観察

メタンハイドレート単結晶 MH-s I 相の作製過程および、加圧による変化を Fig.3.2.1 に示す。 H_2O (水)– CH_4 (流体)–MH-sI の 3 相共存状態(Fig.3.2.1(a))から最終的に 1 個のメタンハイドレート単結晶を成長させた(Fig.3.2.1(b))。0.12 GPa まで加圧してメタンハイドレート単結晶の成長が終わるのを待って(Fig.3.2.1(c))、ラマン測定および、顕微鏡目視観察を開始した。加圧により約 0.7 GPa から単結晶は分解し始め、相転移する直前 ($P = 0.84$ GPa, Fig.3.2.1(d)) において、MH-s I は取り囲む H_2O の中に溶解し、同時に新たな結晶が加圧にともない成長するのが観察され、 $P = 0.92$ GPa において MH-s I は MH-II 相へ転移した(Fig.3.2.1(e))。しかし、これは一次の固体-固体相転移であるので多結晶状態になる。 $P = 1.3$ GPa に上昇したときに MH-II を取り囲む液体 H_2O は ice-VI に相転移し(Fig.3.2.1(f))、これに伴う体積減少のため DAC 内の圧力は $P = 0.81$ GPa まで減少したが、MH-II は $P = 1.90$ GPa まで安定していた。 $P = 1.98$ GPa において MH-II が消え新しい相、MH-III に転移した(Fig.3.2.1(g))。このとき MH-III は Ice-VI に取り囲まれていたが、さらに加圧により ice-VI 相は $P = 2.0$ GPa で ice-VII に相転移し、このまま測定を終了するまで ($P = 5.02$ GPa) MH-III および Ice-VII の形状に変化はなかった(Fig.3.2.1(h))。

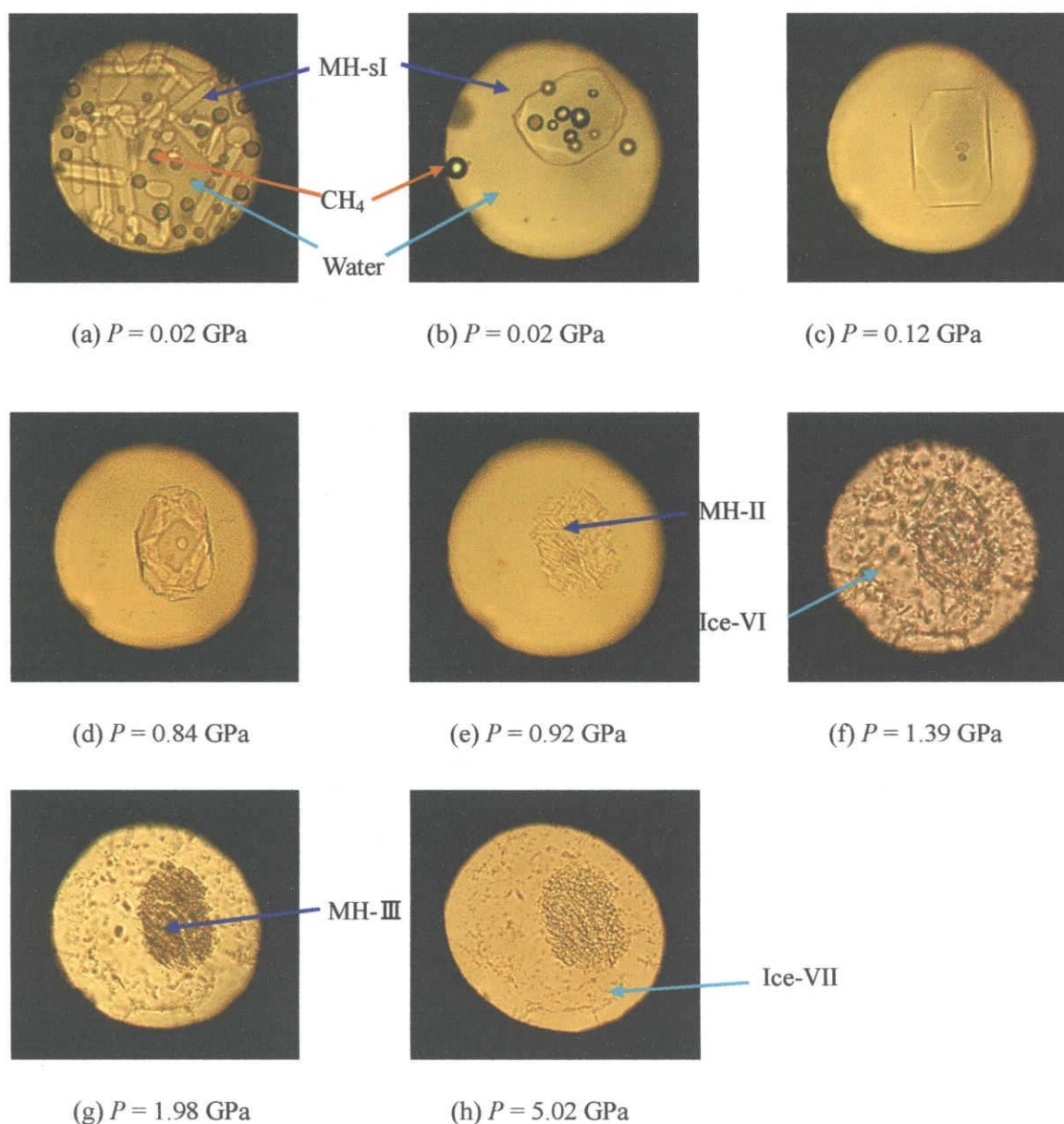


Fig.3.2.1 MH-s I 相の単結晶作製過程および、
MH 各相の高圧力下顕微鏡観察

次にメタンハイドレート単結晶 MH-II 相の作製過程および、加圧による変化を Fig.3.2.2 に示す。温度約 50°C 、圧力 1.0 GPa において H_2O (水)– CH_4 (流体)–MH-II の 3 相共存状態(Fig.3.2.2(a))から、微妙な温度コントロールによって最終的に 1 個のメタンハイドレート単結晶 MH-II 相を成長させた(Fig.3.2.2(b))。この写真に見られるように、単結晶の形状が六角柱を示しており、MH-II 相は六方晶構造であることを示唆している。 $P = 1.30$ GPa で結晶の表面に茶色のスポットが

見え始め(Fig.3.2.2(c))、 $P = 1.63$ GPa でこれらが顕著になった(Fig.3.2.2(d))。圧力が 1.4 GPa を越えると周囲の水は氷 VI 相に転移し(Fig.3.2.2(d))、さらに加圧すると MH-II は約 1.83 GPa で MH-III 相に転移する(Fig.3.2.2(e))。これらの MH-II から MH-III 相への相転移および、MH-II を取り囲む液体 H_2O の変化の様子は、Fig.3.2.1 の場合とほぼ同様の結果が得られた。

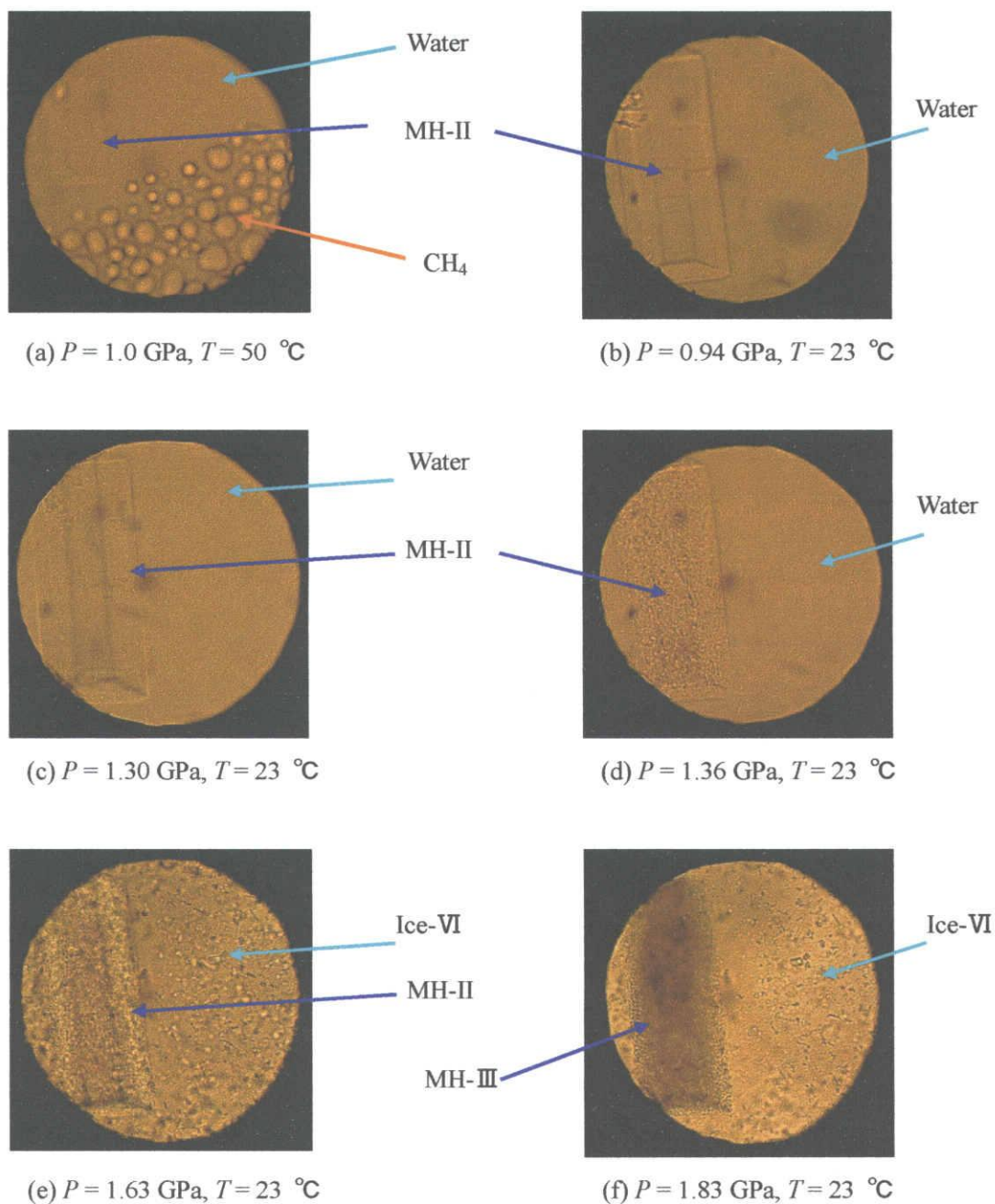


Fig.3.2.2 MH-II 相の単結晶作製過程および、高圧力下顕微鏡観察

3-3 高圧力下メタンハイドレートのその場ラマン散乱測定と相転移

$P = 0.02$ GPa 付近において作製した MH-s I 相の単結晶は、この圧力のもとではラマン測定レーザー照射をおこなうと結晶が熱的に不安定になるので、0.08 GPa まで加圧した後、その場ラマン測定を開始した。ラマンスペクトルはケージの中にある CH_4 の C-H 伸縮振動スペクトルモード (ν_1)、 H_2O の O-H 伸縮振動モード、および H_2O の O-O 格子振動モード (Table 1.3.1~3 参照) を観測し、メタンハイドレートのケージの占有性や構造安定性 (相転移) を考察する。 CH_4 の C-H 伸縮振動 ν_1 モードのラマンスペクトルの圧力依存性を Fig.3.3.1 に、またラマン周波数シフトの圧力依存性を Fig.3.3.2 に示す。

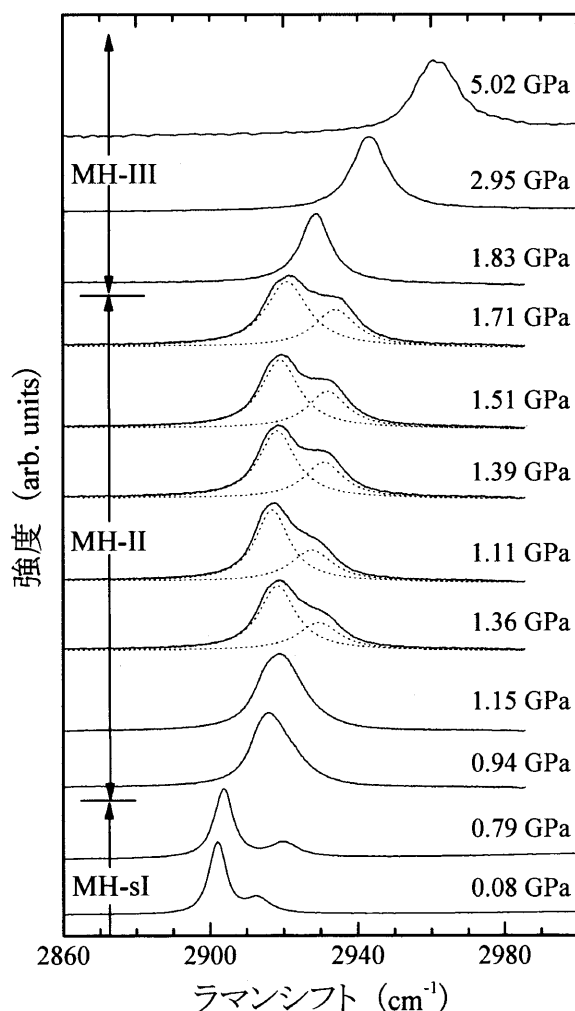


Fig.3.3.1 ゲスト分子 CH_4 の C-H 伸縮振動 ν_1 モードの各圧力下ラマンスペクトル

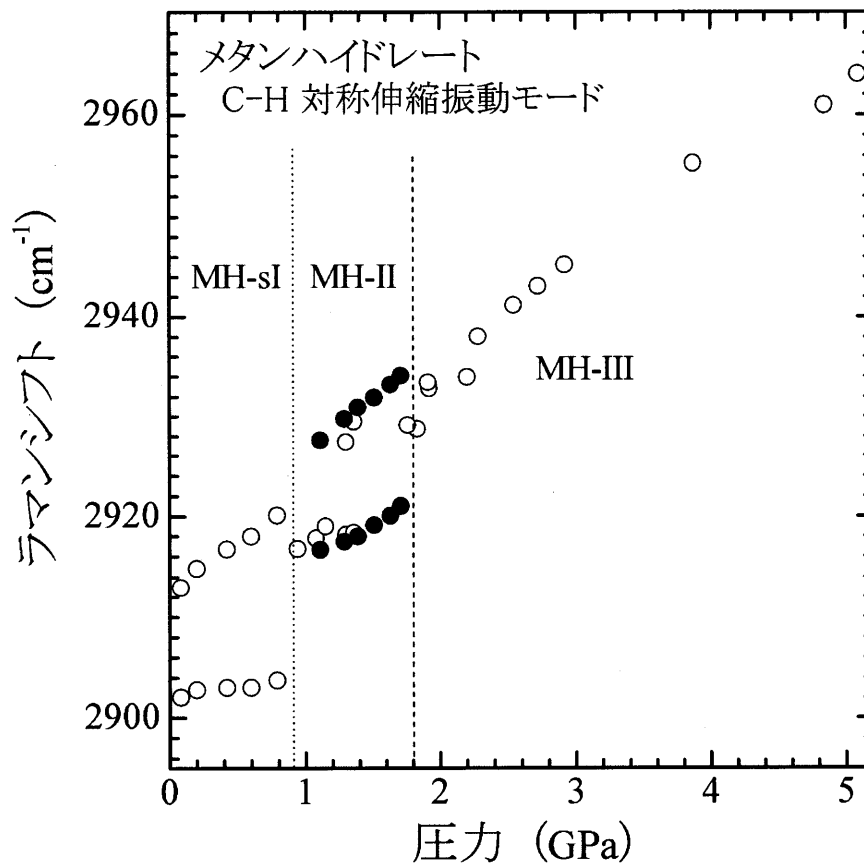


Fig.3.3.2 C-H 伸縮振動 ν_1 モードのラマン周波数シフトの圧力依存性

圧力 $P = 0.90$ GPa 付近までの CH_4 - ν_1 モードは MH-s I 構造のユニットセルを構成する 2 個の S-ケージと 6 個の M-ケージの構成割合 (序論、Table 序 2-1) に対応して、それぞれ高波数側 (2914 cm^{-1}) と低波数側 (2904 cm^{-1}) に 2 本のラマンシフトピークが強度比約 1 対 3 で観測される[4-7]。また Fig.3.3.2 から 2 本のラマン周波数シフトのうち S-ケージの周波数は圧力とともに大きく増大するが M-ケージのそれはほぼ一定である。これは、より小さな S-ケージに入った CH_4 は加圧により圧縮されて C-H 結合長が縮むが、これより大きな M-ケージでは、この圧力領域ではまだ CH_4 の C-H 結合長への影響が少ないことを示している。

MH-II の C-H 伸縮振動ラマンスペクトルは、最初ブロードな 1 本のバンドであったものが、加圧にともない $P = 1.36$ GPa で見られるように 2 本のピークにスプリットする。約 1.4 GPa で周囲の水が氷 VI に転移したために、DAC 内の圧力が 1.11 GPa に落ち (Fig.3.3.1)、そこから再び圧力を増大した。この圧力増大時のラマン周波数シフトを Fig.3.3.2 中の黒丸で示す。(MH-II の白丸は圧力が落ちる

前のデータ点) 高波数側のラマンシフトは低波数側のそれよりも圧力変化に対して、より敏感に上昇する($17.0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$: 低波数側 $6.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$)。2本のバンドのうち高波数側のバンドは sH 相のユニットセルを構成する1つの特大の20面体 L'-ケージ中の CH_4 の C-H 伸縮振動モードに、また低波数側のバンドは、小さい3つの S-ケージと2つの M'-ケージ、計5つの小さいケージに取り込まれている CH_4 の C-H 伸縮振動モードに対応する。ただし、Table 序 2-1 ではケージタイプを S、M'、L' と分類しているが、S-ケージと M'-ケージの半径には大きな違いはないので、観測される CH_4 の C-H 伸縮振動モードは、ほぼ同じであると推察される。また高波数側および低波数側のバンドの強度比が約1対2であることと、5つの小さいケージには1個の CH_4 しか取り込まれないことから、L' ケージの中には2〜3個の CH_4 分子が取り込まれていることが推察される。

ラマン散乱測定から H_2O 分子の水素結合で構成されるメタンハイドレートのカゴ構造の安定性を考察するために、O-H 伸縮振動および CH_4 - ν_3 モードの圧力依存性を観測し、これに H_2O のみをサンプリングしたラマンスペクトルを併記した(Fig.3.3.3)。MH-s I, MH-II では液体 H_2O において 3300 cm^{-1} 付近にブロードに観測される O-H 伸縮振動モードとは別に、 H_2O 分子が構成するホストケージ特有の O-H 伸縮モード振動が 3130 cm^{-1} 付近に観測される(Fig.3.3.3(b))。また、このホストケージの O-H 伸縮モードは、加圧に伴いラマン周波数シフトが減少するという水素結合の特徴が観測される。

MH-III では MH-s I および MH-II において観測されたホストケージの特徴である 3100 cm^{-1} 付近の O-H 伸縮モードが、もはや観測されなかった。これは $P = 1.90 \text{ GPa}$ 以上ではハイドレートのケージ構造が存在しないことを示している。また C-H 伸縮振動ラマンバンドが単一のピーク (2933 cm^{-1}) を持つようになり、半値幅も MH-II に比較して狭くなっている。この単一ピークのラマン周波数シフトはメタン固体 I 相[8]の $P = 2.0 \text{ GPa}$ 付近の値と比較して $2\sim7 \text{ cm}^{-1}$ ほど低い値を示す。MH-III の C-H 伸縮振動ラマン周波数は測定を終了する $P = 5.02 \text{ GPa}$ まで約 $10 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ で単調に増加し、この係数はこれまでに得られている CH_4 固体ラマンスペクトルの値[8]に類似している。

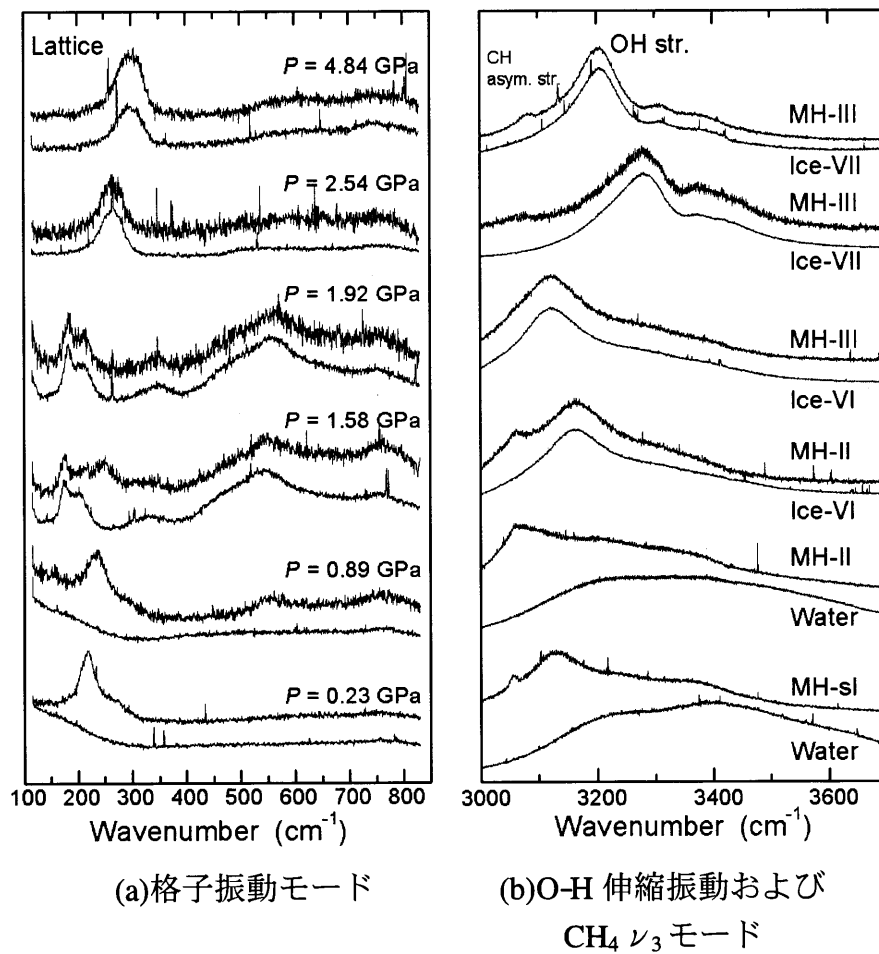


Fig.3.3.3 格子振動モード、O-H 伸縮振動および、 $\text{CH}_4 \nu_3$ モード

3-4 まとめ

高圧力下メタンハイドレートの顕微鏡観察とラマン散乱スペクトルの測定結果より、メタンハイドレート単結晶の MH-s I \rightarrow MH-II \rightarrow MH-III 相への圧力誘起による相転移を確認することができた。MH-s I 相は 0.9 GPa まで安定しており、MH-II 相は 1.9 GPa において MH-III に相転移し、約 5.0 GPa までは安定していることを検証した。

メタンハイドレート MH-II 相を H_2O (水)– CH_4 (流体)–MH-II の 3 相共存状態から直接作製し、この単結晶の形が六角柱を示すことが観察され、このことは MH-II 相が六方晶構造であることを示唆している。これは MH-II 相が sH であるという Loveday らの最近の報告[9]を支持する。また MH-II 相の C-H 伸縮振動ラマンスペクトルの解析から sH 相のユニットセルを構成する 1 つの大きな L-ケ

ージ中には2-3個のCH₄分子が取り込まれていることが推察される。またL'-ステージ内のCH₄の占有率の変化が $P = 1.36$ GPa付近で起こっているものと推察される。

MH-Ⅲ相ではホストステージのO-H伸縮振動が消えることから、ハイドレートのカゴ構造は $P = 1.9$ GPaで崩れたと思われる。これらの圧力誘起相転移は、Lovedayら[9]や平井ら[10]の中性子とX線による「CH₄を取り囲むチャンネル構造」の実験結果や、それらをサポートする理論計算[11-12]の結果とも良い一致を示している。

参考文献

- [1] 北川禎三, Anthony T. Tu: ラマン分光学入門, 化学同人(1988) 170 および 180
- [2] 八木健彦: 圧力技術, **20**(1982)26.
- [3] Y.A.Dyadin, E.Y.Aladko, E.G.Larionov: Mendelev Comm., **7**(1997)34.
- [4] I.M. Chou, *et al.* Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **97**(2000) 13484.
- [5] A.K. Sum, R.C. Buruss, E.D. Sloan: J. Phys. Chem. **B101** (1997) 7371.
- [6] S. Nakano, M. Moritoki, K. Ohgaki: J. Chem. Eng. Data, **44**(1999)254.
- [7] S. Subramanian, R.A. Kini, S.F. Dec, E.D. Sloan: Chem. Eng. Sci., **55**(2000)1981.
- [8] Y.H. Wu, S. Sasaki, H. Shimizu: J. Raman Spectroscopy, **26**(1995)963
- [9] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, D.D. Klug, J.S. Tse, S. Desgreniers, Can. J. Phys., **81**(2003)539.
- [10] H. Hirai, Y. Uchida, H. Fujihisa, M. Sakashita, E. Katoh, K. Aoki, K. Nagashima, Y. Yamamoto, T. Yagi: J. Chem. Phys. **115**(2001)7066.
- [11] T. Ikeda, K. Terakura: J. Chem. Phys. **119**(2003)6784.
- [12] T. Iitaka, T. Ebisuzaki: Phys. Rev. **68**(2003)172105.

第二部

メタンハイドレートの高圧ブリュアン散乱

第1章 高圧ブリュアン散乱

1-1 はじめに

ブリュアン (Brillouin) 散乱測定は、非接触で試料の音速を決定できるためダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)に封入した分子性結晶に対して最も理想的な測定手段の一つである。本研究では、DAC を用いて作製したメタンハイドレート s I 型(MH-s I)単結晶に対して高圧ブリュアン散乱[1-2]測定法をおこない、解析して得られた MH-s I 相の室温における弾性的性質と、その特徴を明らかにする。

1-2 ブリュアン散乱

透明な物質に単一周波数 ν_i の光を入射すると、その散乱光には入射光と同じ周波数 ν_i のレイリー散乱光と、周波数変調を受けた周波数 $\nu_i \pm \Delta \nu$ の散乱光が含まれる。この周波数変調を受けた散乱のうち、光である光子と光学フォノンの相互作用による散乱をラマン散乱、光子と音響フォノンの相互作用による散乱をブリュアン散乱という。

ブリュアン散乱は、入射光と音響フォノンの非弾性散乱であり、エネルギー保存則と運動量保存則が成り立つ。(Fig.1.2.1 および Fig.1.2.3 参照)

$$h \nu_i = h \nu_s \pm h \Delta \nu \quad (1-2-1)$$

$$h k_i = h k_s \pm h q \quad (1-2-2)$$

ここで、 h はプランク定数、 ν_i 、 ν_s は入射光と散乱光の周波数、 $\Delta \nu$ は音響フォノンの周波数、 k_i 、 k_s は入射光と散乱光の波数ベクトル、 q は音響フォノンの波数ベクトルを表している。また式中の±の記号は、+がストークス散乱、-がアンチストークス散乱に対応している。ブリュアン散乱で観測しているフォノンは分散関係の Γ 点近傍とみなせるので (Fig.1.2.2 参照)、 $q \rightarrow 0$ の長波長近似がおこなえ、物質中の音速を V とすると、

$$\Delta \nu = V |q| \quad (1-2-3)$$

の関係式が成り立つ。また物質の屈折率 n に異方性がない場合

$$\nu_i = \frac{c_0/n}{\lambda_i/n} = c |k_i| \quad (1-2-4)$$

の式が成り立つ。ここで、 c_0 は真空中での光速、 $c = c_0/n$ は物質中の光速、

$|k_i| = n/\lambda_i$ は物質中での入射光の波数である。(1-2-1)式に(1-2-3)、(1-2-4)式を代入すると

$$|k_i| = |k_s| \pm \frac{V}{c} |q| \quad (1-2-5)$$

を得る。また、音速は光速に比べて十分小さい($V \ll c$)ため、(1-2-5)式は

$$|k_i| \approx |k_s| \quad (1-2-6)$$

と近似できる。また、(1-2-2)式は

$$k_i = k_s \pm q \quad (1-2-7)$$

となる。この式を表した Fig.1.2.3 のベクトル図から

$$|q| = |k_s - k_i| = 2|k_i| \sin \theta = 2 \frac{n}{\lambda_i} \sin \theta \quad (1-2-8)$$

の関係式が得られ、この式と(1-2-3)式より、ブリュアン周波数シフトは

$$\Delta\nu = \frac{2nV \sin \theta}{\lambda_i} \quad (1-2-9)$$

と表される。



Fig.1.2.1 ブリュアン散乱

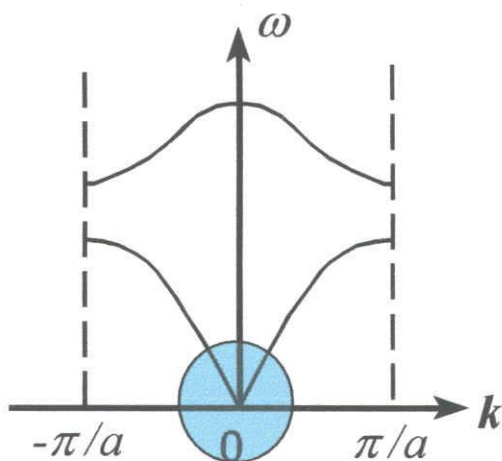


Fig.1.2.2 分散関係

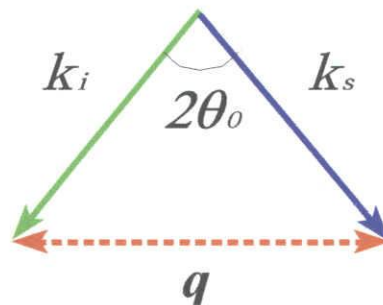


Fig.1.2.3 ベクトル図

1-3 DAC 中のブリュアン散乱

前節では一般的なブリュアン散乱について述べた。この節では DAC を用いたブリュアン散乱について考える。

Fig.1.3.1 は見かけ上の散乱角が $2\theta_0$ 度である等角散乱配置の様子を示したものである。 $2\theta_0$ 度散乱では、レーザー光がダイヤモンドのベース面に対して θ_0 で入射、屈折し、最終的に試料室に θ で入射する。この屈折をスネルの式で数式化すると、

$$\frac{\sin \theta_0}{\sin \theta_d} = \frac{n_d}{n_0} \quad (1-3-1)$$

$$\frac{\sin \theta_d}{\sin \theta} = \frac{n}{n_d} \quad (1-3-2)$$

となる。ここで、 n_0 、 n_d 、 n は、それぞれ、大気、ダイヤモンド、試料の屈折率である。大気の屈折率が真空の屈折率と等しく 1 であると仮定し、(1-3-1)、(1-3-2)式をまとめると

$$\frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} = n \quad (1-3-3)$$

の式が得られる。この式を(1-2-9)式に代入すると、

$$\Delta \nu = \frac{2V \sin \theta_0}{\lambda_i} \quad (1-3-4)$$

で表される DAC 中でのブリュアン散乱周波数シフトと音速の関係式が得られる。この関係式には試料の屈折率 n が含まれておらず、ブリュアン周波数シフトは直ちに音速に変換できる。これは $2\theta_0$ 度等角散乱配置の利点である。また、この時観測しているフォノンの伝播方向はダイヤモンドのキュレット面に平行である。

典型的な等角散乱配置として、 $\theta_0 = 45^\circ$ の 90° 散乱と $\theta_0 = 30^\circ$ の 60° 散乱の関係式を示すと、 90° 散乱では

$$\Delta \nu_{90^\circ} = \frac{\sqrt{2}V_{90^\circ}}{\lambda_i} \quad (1-3-5)$$

となり、 60° 散乱では、

$$\Delta \nu_{60^\circ} = \frac{V_{60^\circ}}{\lambda_i} \quad (1-3-6)$$

である。

次に Fig.1.3.2 に示すような 180° 散乱配置について考える。(1-2-9)式に $2\theta = 180^\circ$ つまり $\theta = 90^\circ$ を代入して

$$\Delta \nu_{180^\circ} = \frac{2nV_{180^\circ}}{\lambda_i} \quad (1-3-7)$$

の関係式を得る。この関係式から分かるように 180° 散乱ではブリュアン周波数シフトが屈折率と音速の積の関数となる。また、この時観測しているフォノンの方向はダイヤモンドのキュレット面に垂直である。

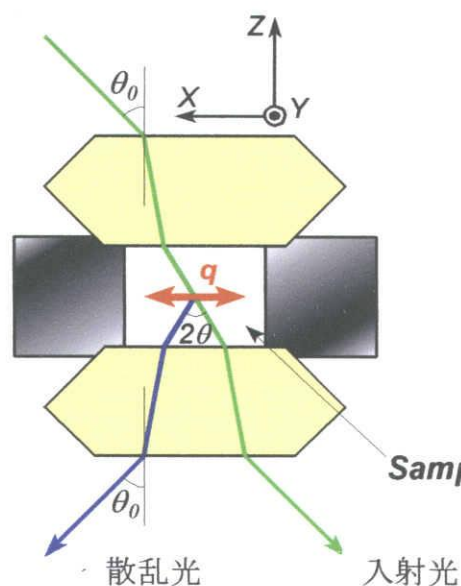


Fig.1.3.1 等角散乱配置

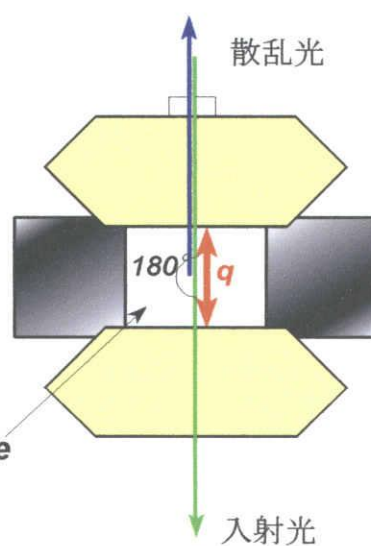


Fig.1.3.2 180° 散乱配置

1-4 立方晶結晶のブリュアン散乱解析法

立方晶結晶に対する弾性方程式は Every によって導かれており、次式のようにまとめられる。

$$\rho V_j^2 = f_j(C_{11}, C_{12}, C_{44}, \hat{q}_x, \hat{q}_y, \hat{q}_z) \quad (1-4-1)$$

$$j = 0, 1, 2$$

この式では弾性方程式が弾性定数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} と音響フォノンの方向余弦の 6 つの変数で表されている。ここで、 j は音響フォノンの 3 つのモード (LA、TA₁、TA₂) を示す[1]。我々はこの式を基に DAC 内で成長した単結晶の結晶軸方位と弾性定数を同時に決定する。

測定系に固定された座標 (X, Y, Z) と DAC の座標 (X', Y', Z') を設定する。ここで Z 軸と Z' 軸は一致している (Fig.1.4.1)。観測する音響フォノンの波数ベクトル \mathbf{q} は X 軸方向に常に固定されている。従って DAC を Z 軸に対して回転させれば、 $X'Y'$ 平面上のすべての方位のフォノンを観測することができる。

次に測定軸と単結晶の結晶軸方位 (x, y, z) との関係について考える。この関係を表現する為に Fig.1.4.2 のオイラー角 (θ, ϕ, χ) を用いると、 XY 平面上のフォノンベクトルを角度 ϕ の関数として表すことができる。また、試料室内で成長した単結晶は DAC に固定されているので、この座標 (X', Y', Z') に対しオイラー角 (θ, β, χ) で関係付けることができる。この β と DAC の X' 軸と測定系の X 軸の狭角 α を用いると、

$$\phi = \alpha + \beta \quad (1-4-2)$$

の関係があるので、 ϕ を α の関数として測定を行う (Fig.1.4.1 参照)。

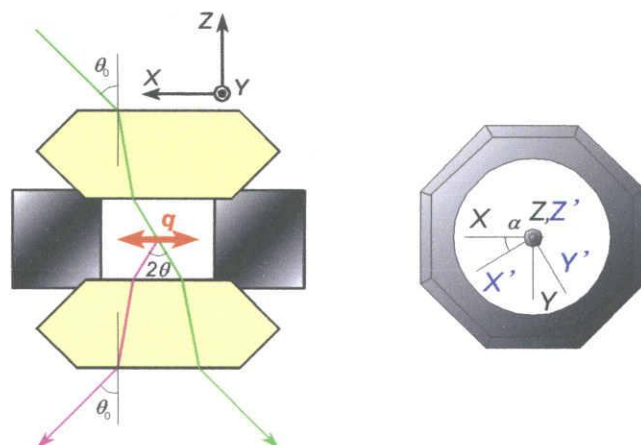


Fig.1.4.1 DAC の座標系と測定系の座標

実際には、この α を変化させて (DAC を回転して) フォノンの音速の方位依存性測定を行うので、(1-4-1) 式をオイラー角で表される形に変換する必要がある。その変換された式は、

$$V_j = g_j(C_{11}/\rho, C_{12}/\rho, C_{44}/\rho, \theta, \phi, \chi) \quad (1-4-3)$$

である。さらに、(1-4-2) 式の関係より、

$$V_j = g_j(C_{11}/\rho, C_{12}/\rho, C_{44}/\rho, \theta, \alpha + \beta, \chi) \quad (1-4-4)$$

と表される。従って、音速は 3 つの弾性定数と密度の比と 3 つのオイラー角の関数で表すことができる。角度 α を変化させることによって得られるブリュアン周波数シフトは直ちに (1-3-4) 式を用いて音速に変換される。そこで、この音速の方位依存性のデータ ($V_j(\phi_i)$) と (1-4-4) 式の計算値 ($g_j(\phi_i)$) の間の二乗誤差を J とし、 J が最小になるように 6 つのパラメータを決定する。

$$J = \sum_{i,j} [g_j(\phi_i) - V_j(\phi_i)]^2 \quad (1-4-5)$$

さらに、決定した弾性定数と密度の比と結晶方位の情報を用いて 180° 散乱配置より観測されるフォノンの音速を計算することができる。これと 180° 散乱測定結果を (1-3-7) 式に代入して、屈折率 n を得ることもできる。

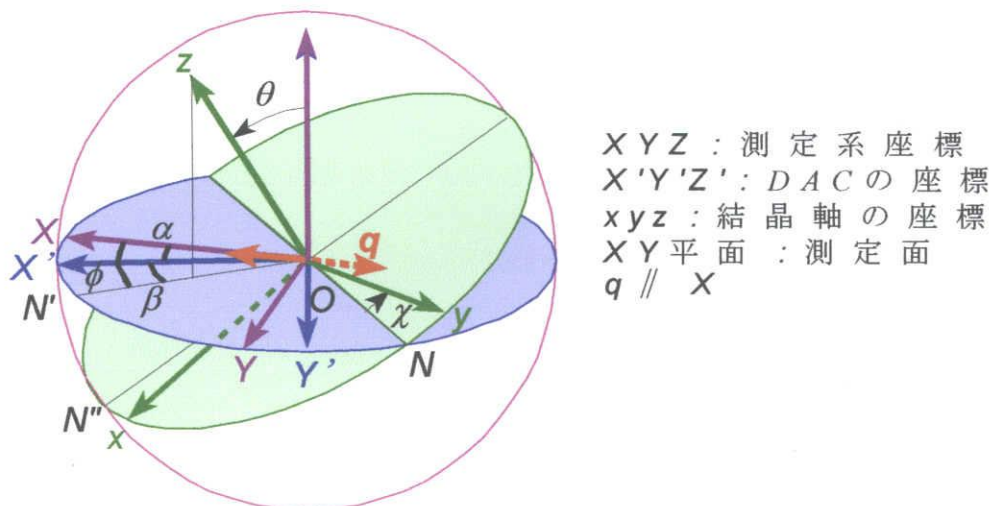


Fig.1.4.2 結晶軸の座標と測定系の座標

第 2 章 実験方法

2-1 はじめに

高圧力下でブリュアン散乱測定により試料の弾性的性質を決定するためには、DAC 試料室中に 1 つの単結晶を充填しなければならない。単体試料であればこの作業は比較的容易であるが、メタンハイドレートのような化合物の場合は、もし理想的な混合比で CH_4 と H_2O を封入すると、1 つの単結晶で試料室を埋めることが難しい。また CH_4 を少なめに封入すると単結晶作製は容易になるが、残った H_2O とメタンハイドレートの境界面において、ブリュアン散乱配置に影響する。そこで単結晶作製が容易になるように試料室中に H_2O と少量の CH_4 を封入し、かつ従来の厚さより薄いガスケットを用いることで、上下のダイヤモンド・アンビルに接触した MH-s I 単結晶作製に成功した。この単結晶を用いて高圧ブリュアン散乱測定法により実験をおこなった。

2-2 ブリュアン散乱用メタンハイドレートの単結晶作製手順

ブリュアン散乱用メタンハイドレートの単結晶作製のための試料封入方法については、第一部、第 2 章、2-2 節で述べた。ただし Fig.2.2.1(a)に示すように、ラマン散乱測定用に使用した従来のガスケット(厚さ $200\ \mu\text{m}$ 、直径 $300\ \mu\text{m}$)では、結晶の成長の仕方によってはダイヤモンドキュレット面に平行なフォノンが得られない。また DAC 試料室内の入射光および散乱光の経路に水が存在することで、ハイドレートの微弱な信号が水の強い信号のために判別ができなくなる。これらを防止するために結晶を上下のダイヤモンドキュレット面に接して成長させる必要があるので、Fig.2.2.1(b)に示したような、従来より厚さの薄い(厚さ $40\ \mu\text{m}$ 、直径 $400\ \mu\text{m}$)ガスケットを使用することによって上記問題を解決した。

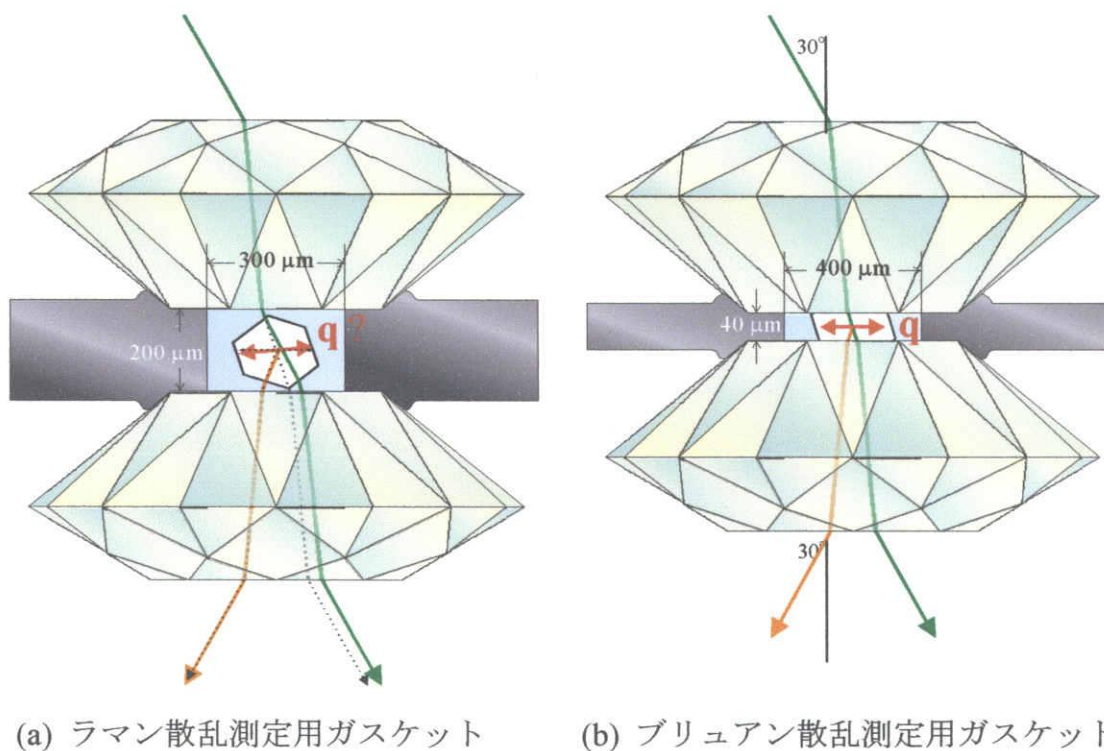
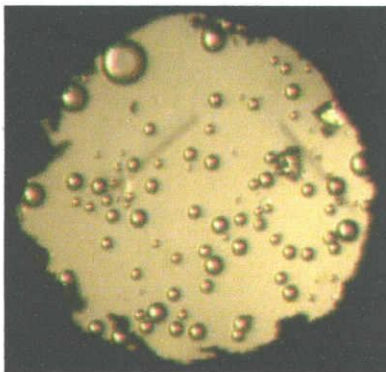
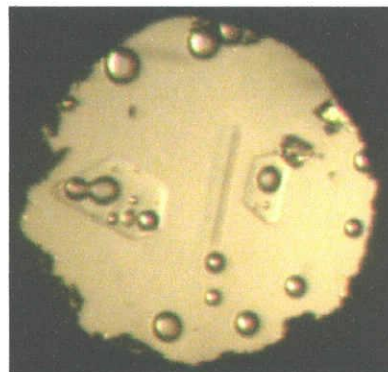


Fig.2.2.1 ガスケット厚による結晶成長の相違

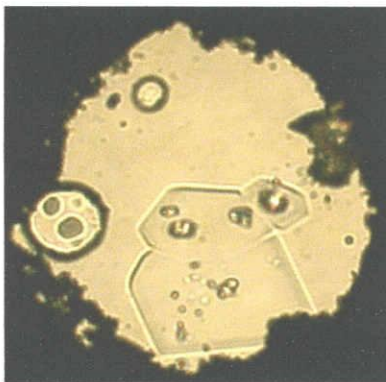
Fig.2.2.2 にメタンハイドレート単結晶作製過程を示す。単結晶作製手順についても第一部、第2章、2-1-2節とほぼ同様である。サンプリング後(圧力 0.2 GPa) CH_4 液泡が現われるまで減圧 (Fig.2.2.2(a))、加減圧により MH-s I 単結晶を作製 (Fig.2.2.2(b))、さらに単結晶を成長させた (Fig.2.2.2(c))。この単結晶作成過程の圧力は 0.02~0.03 GPa であった。最終的に Fig.2.2.2(d)までメタンハイドレート単結晶は成長し、成長過程の顕微鏡観察で最も結晶状態のよい点を測定点として、ブリュアン散乱測定をおこなった。



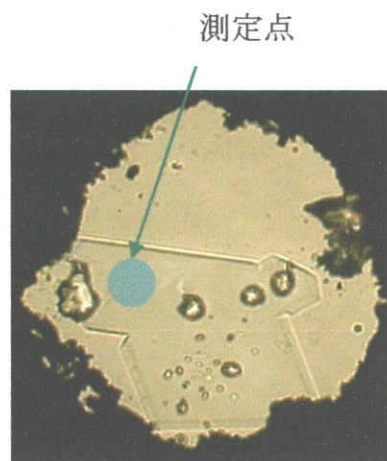
(a) サンプル後減圧



(b) MH-s I 単結晶の作製



(c) MH-s I 単結晶の成長



(d) 測定開始直前

Fig.2.2.2 メタンハイドレート MH-s I 単結晶作製過程

2-3 ブリュアン散乱測定装置

本実験に用いたブリュアン散乱測定光学系(60 度等角散乱配置)を Fig.2.3.1 に示す。光源には Ar^+ レーザー(波長 514.5nm)をシングルモード化したものを用い、レーザー光はレンズ L1 で約 $10\mu\text{m}\phi$ に集光され DAC 内の試料に照射される。試料からの散乱光のうち、入射光に対して 60° 方向に散乱した光のみをレンズ L2 で平行光に戻す。この平行光はレンズ L3、L4、ピンホール P1 からなる Spatial Filter (空間フィルター)により試料以外の余分な迷光が除去され、サンダーコック製 3 パス・タンデム・ファブリ・ペロー干渉分光計に入射する。分光計により分光された光は光電子増倍管に入射し、電気信号に変換された後、フォトンカウンティング法によりデジタル化され、コンピュータによってカウント、記録される。なおブリュアン散乱強度に対してレイリー散乱光の強度は非常に強いので、光電子増倍管を保護するために分光器の入り口にはシャッターが設置されている。

(光源)

光源として波長 514.5nm の Ar^+ レーザーをシングルモード化して使用しているが、通常 Ar^+ レーザーの発振スペクトルは約 5 GHz の幅をもつため、周波数シフトが数 GHz のブリュアン散乱スペクトルを観測することはできない。そこでレーザー・キャビティ内に、厚さ約 1 cm の温度コントロールされたエタロン板を取り付けてシングルモード化し、レーザー光のスペクトル幅を数百 MHz 以下にする必要がある。

(3 パス・タンデム・ファブリ・ペロー干渉分光計)

ブリュアン散乱は周波数シフトが $1\text{cm}^{-1}(\simeq 30\text{GHz})$ 以下と非常に小さいため、レイリー散乱光からブリュアン信号を分解するには非常に高い分解能 ($\nu/\Delta\nu > 10^6$) をもつ分光器が必要である。ブリュアン散乱実験では高分解能の分光器として、通常ファブリ・ペロー干渉分光計を用いる。

ファブリ・ペロー干渉分光計には非常に高い表面精度 ($\lambda/200$) のエタロン板が用いられる。そのエタロン板間に平行光を垂直に入射し、繰り返し反射による多重干渉によって分光する。干渉条件はピエゾ素子により光の波長 (λ) のオーダーでエタロン板を掃引することで変える。干渉分光計を透過する光の波長は、

$$2nd = m\lambda \quad (n:\text{屈折率}, m:\text{整数}) \quad (2-3-1)$$

の式を満たすものである。ここでエタロン板間は空気であるため n は 1 であると仮定すると、(2-3-1) 式は、

$$2d = m\lambda \quad (2-3-2)$$

となる。(2-3-2) 式は、 $c = \nu\lambda$ (c : 光速) を用いて、

$$\nu = mc / 2d \quad (2-3-3)$$

と表すことができる。この式で干渉次数の 1 つ異なる透過光ピーク間の周波数間隔のことを FSR (Free Spectral Range) と呼び、

$$\text{FSR} = c / 2d \quad (2-3-4)$$

の式を用いて求めることができる。

サンダーコック製 3 パス・タンデム・ファブリ・ペロー干渉分光計(Fig.2.3.2) には、先ほど説明したエタロン板が 2 組使われている。2 組のエタロン板を使う利点については、2 つのエタロン板をそれぞれ FP1, FP2 とすると、個々のエタロン板は先ほど述べたように(2-3-4)式で表される FSR を持っている。この 2 組のエタロン板の距離が全く等しいなら FSR が同じになり、これでは透過光ピークの間隔はエタロン板が 1 組である時と違いがない。そこで Fig.2.3.3 のように FP1 と FP2 を配置する。初期条件として FP1, FP2 共に板間距離を 0 にしておけば、エタロン板間の距離は FP1 の $\cos \theta$ 倍になる。このような構造にすると、ピエゾ素子によってエタロン板を掃引したとき、透過光の周波数の同期をとることができる。この 2 組のエタロン板の透過光ピークが掃引によって再び現れるのは、FSR の最小公倍数の周波数の分だけ変化したときである。

また本実験に用いた干渉分光計は 3 回ずつエタロン板を通るため、コントラストも非常に高いものになっている。

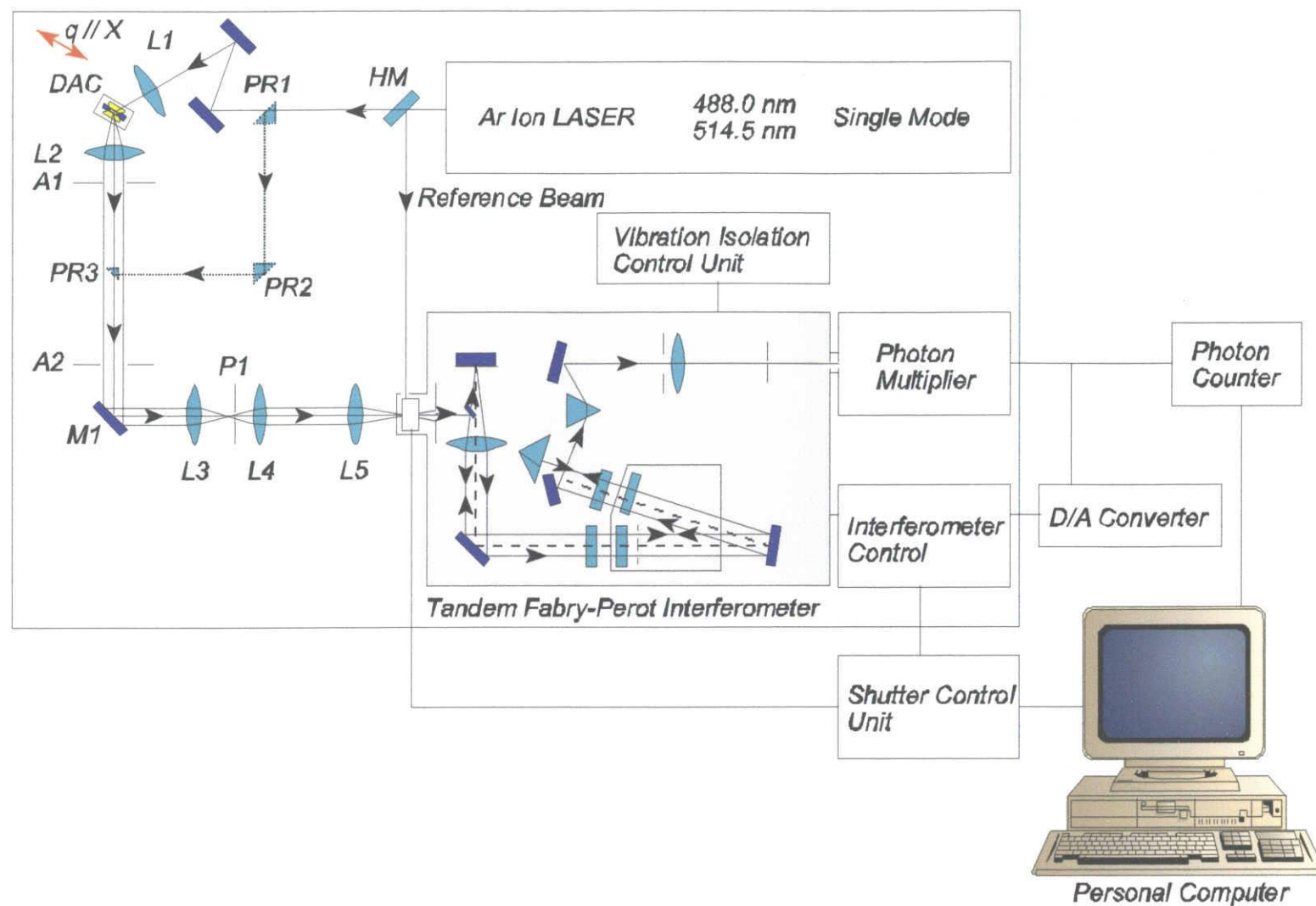


Fig.2.3.1 測定系

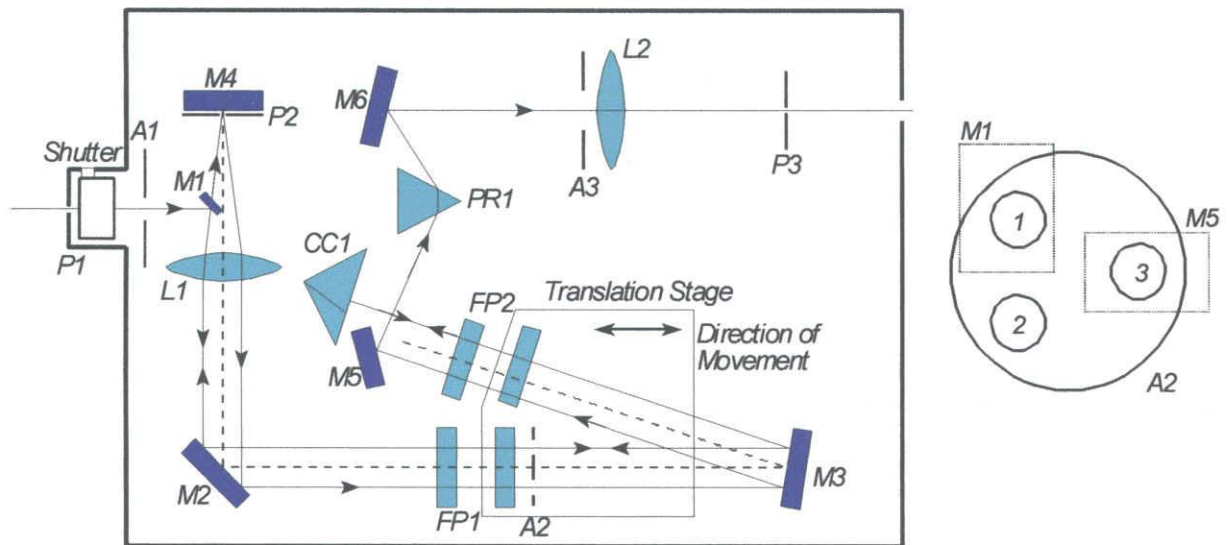


Fig.2.3.2 サンダーcock製タンデム・ファブリ・ペロー干渉分光計

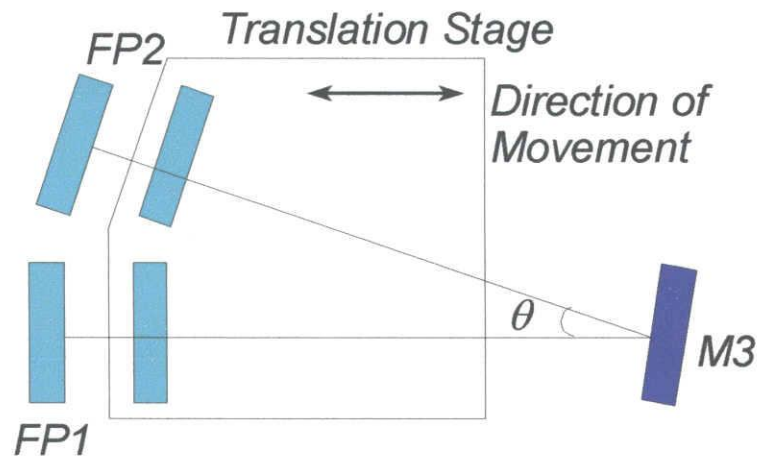


Fig.2.3.3 エタロン板の配置

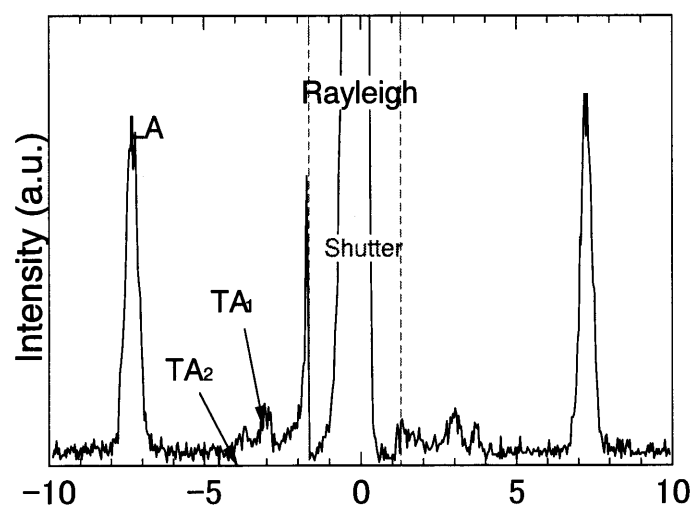
第3章 実験結果および考察

3-1 はじめに

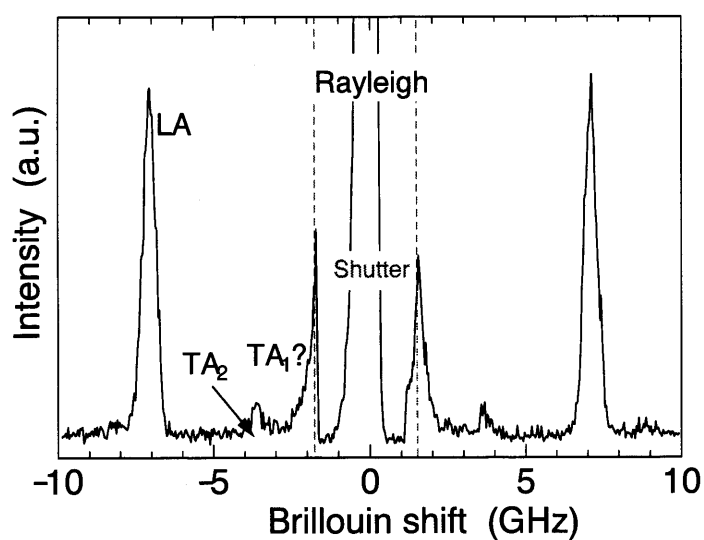
ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いて作製した、メタンハイドレート s I 相(MH-s I)に対して高圧ブリュアン散乱測定を行い、MH-s I の弾性的性質（音速の圧力依存性、ケージ占有率と弾性定数の圧力依存性、弾性的異方性等）を決定する。この結果と氷-Ih 相(Ice-Ih)とを比較することによって MH-s I の特徴を明らかにする。

3-2 ブリュアン散乱スペクトル

60° 散乱配置によるメタンハイドレートのブリュアン散乱スペクトルの一例を Fig.3.2.1（圧力 0.02 GPa, 回転角 50° および 20°）に示す。中心に見える強いピークは入射光に等しい周波数をもつレイリー散乱光である。固体結晶では通常、レイリー散乱光を中心として左右対称に3組のピークが観測され、外側から縦波の LA モード、横波の TA₂、TA₁ モードを表す (Fig.3.2.1(a))。しかしメタンハイドレートのブリュアン散乱測定では、強い LA モードは観測されるが、TA モードについては散乱強度が非常に微弱であること、弾性的異方性が小さいこと（後述）から Fig.3.2.1(b) のように1本しか観測できない場合が多い。



(a) 回転角 $\phi = 50^\circ$



(b) 回転角 $\phi = 20^\circ$

Fig.3.2.1 メタンハイドレートのブリュアン散乱スペクトル
(圧力 $P = 0.02$ GPa)

3-3 フィッティング結果

DAC を 10° 刻みに 0° から 180° まで回転させ、ブリュアン周波数シフトの方位依存性の測定を行った。それぞれの角度におけるブリュアン周波数シフト $\Delta \nu_{60^\circ}$ の値を Fig.3.3.1 に○印でプロットした。ここで、ブリュアン周波数シフトは直ちに音速に変換できるため右軸には音速のスケールを記載する。測定によって得られた方位依存性に、Every らによって導かれた立方晶結晶に対する

弾性方程式を最小二乗法によって最適化することにより、3つの弾性定数と密度の比 (C_{11}/ρ , C_{12}/ρ , C_{44}/ρ) とオイラー角 (θ , β , χ) を決定した。Fig.3.3.1の実線はフィッティング結果による理論曲線を示す。

メタンハイドレート MH-s I 相は Fig.3.3.1 のように LA, TA モードともに方位依存性がたいへん小さいが、LA モードは小さいながら明瞭な方位依存性を示している。TA モードがほとんどの場合 1 本しか観測されなかったので TA₁ モードと TA₂ モードの区別がつかず、フィッティングの際、TA₁ モードと TA₂ モードを入れ替えて最適化をおこなったところ、ほとんど同じ結果が得られることがわかった。

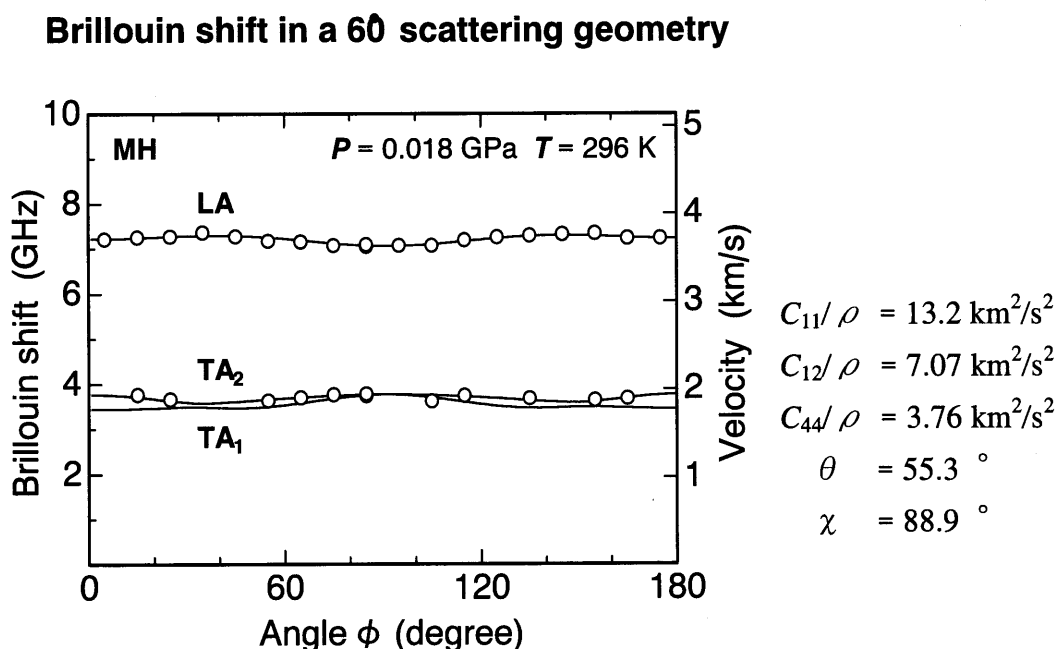


Fig.3.3.1 メタンハイドレート MH-s I 相のブリュアン周波数シフトの方位依存性とフィッティング曲線

3-4 弾性定数と密度の比の圧力依存性

音速の方位依存性の測定データを、立方晶結晶に対する弾性方程式の音速の解を最小 2 乗法でフィッティングし、室温において 0.58 GPa までの MH-s I 相の、3つの弾性定数と密度の比 (C_{11}/ρ , C_{12}/ρ , C_{44}/ρ) の圧力依存性を決定

した。ここで、弾性定数と密度の比は音速の2乗に対応する。この結果 $C_{11}/\rho = 13.2 \text{ km}^2/\text{s}^2$, $C_{12}/\rho = 7.07 \text{ km}^2/\text{s}^2$, $C_{44}/\rho = 3.76 \text{ km}^2/\text{s}^2$ を得た。

圧力を変えて上述の測定および解析を行うことにより最終的に弾性定数と密度の比の圧力依存性を Fig.3.4.1 のように決定した。これによると、圧力増加に対し C_{11}/ρ および C_{12}/ρ は増加するが C_{44}/ρ は、ほぼ一定あるいは僅かに減少している。これは MH-s I 相が加圧とともに、ずりの歪に弱くなることを示している。

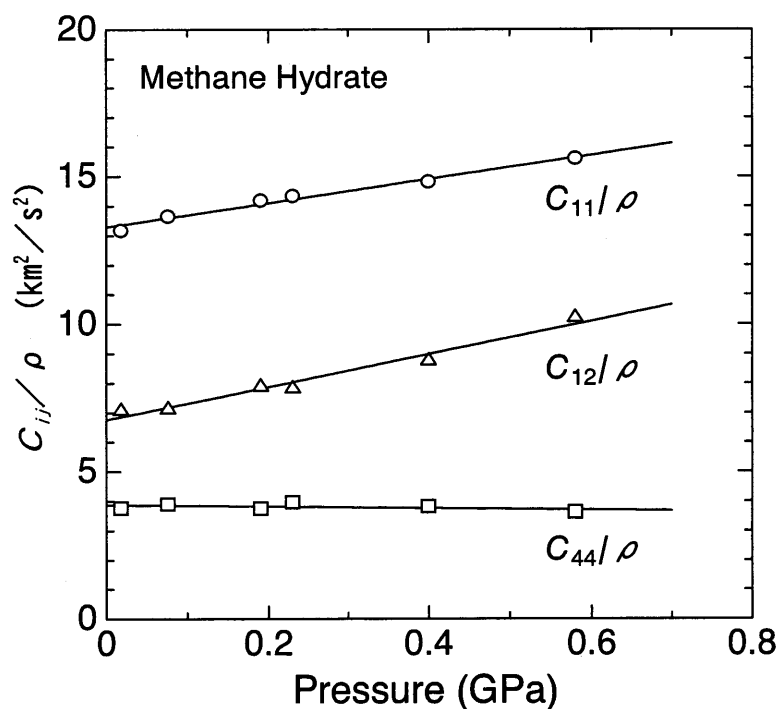


Fig.3.4.1 MH-s I 相の弾性定数と密度の比 (C_{ij}/ρ) の圧力依存性

MH-s I 相と氷 Ih 相 (Ice-I h : 1 atm, 0°C で凍る我々が日常目にする氷) の弾性定数と密度の比 (C_{ij}/ρ) の圧力依存性[3]を比較するために、Fig.3.4.2 に併記した。これらを比較すると MH-s I 相の C_{ij}/ρ の圧力依存性は Ice-I h 相と類似しているが C_{11}/ρ の値は Ice-I h 相より小さく軟らかい構造であることがわかる。

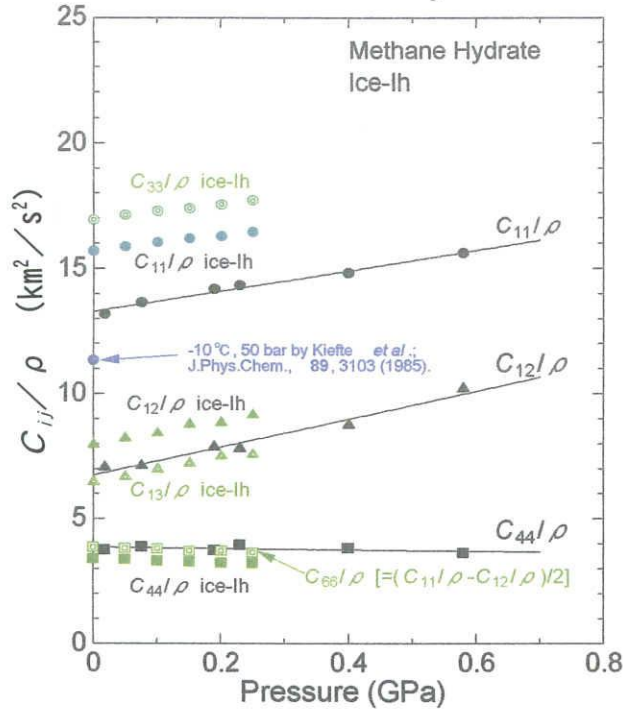


Fig.3.4.2 MH-s I 相および Ice- I h 相の、弾性定数と密度の比 (C_{ij}/ρ) の圧力依存性

MH-s I 相の弾性定数と密度の比 (C_{ij}/ρ) の圧力依存性 (Fig.3.4.1) より、任意の方向へ伝播する音速の圧力依存性を求めることができるので、Fig.3.4.3 に (a) [100] 方向、(b) [110] へ伝播する MH-s I 相の音速の圧力依存性を示す。(a) では TA モードが縮退して 1 本であるが、(b) では実験では観測できなかった 2 本の TA モードが現れている。ここで [100] 方向の LA、TA を弾性定数で表すと、

$$\begin{aligned} \text{LA} &: \rho V_{\text{LA}, [100]}^2 = C_{11} \\ \text{TA} &: \rho V_{\text{TA}, [100]}^2 = C_{44} \end{aligned} \quad (3-4-1)$$

また、[110] 方向の LA、TA₂、TA₁ を弾性定数で表すと、

$$\begin{aligned} \text{LA} &: \rho V_{\text{LA}, [110]}^2 = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2 \\ \text{TA}_2 &: \rho V_{\text{TA}_2, [110]}^2 = C_{44} \\ \text{TA}_1 &: \rho V_{\text{TA}_1, [110]}^2 = (C_{11} - C_{12})/2 \end{aligned} \quad (3-4-2)$$

となる。

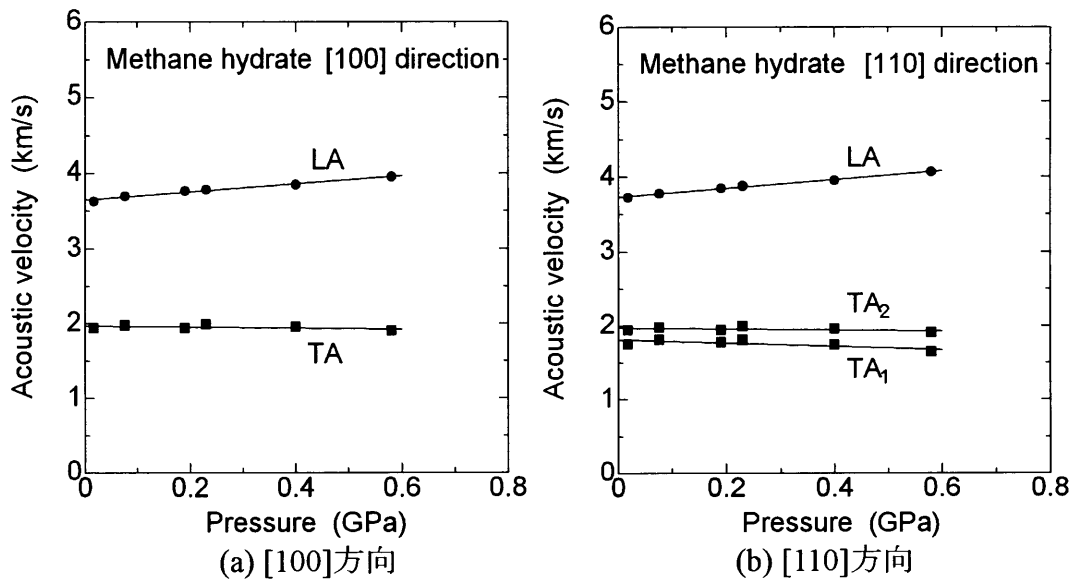


Fig.3.4.3 MH-s I 相の音速の圧力依存性

3-5 ケージ占有率と弾性定数の圧力依存性

平井ら[4]のX線回折測定により求められた室温におけるMH-s I 相の格子定数の圧力依存性を用いて、メタンハイドレートの密度 $\rho(\text{g/cm}^3)$ を計算することで、三つの弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} の圧力依存性を決定することができる。しかし本実験で作製した結晶のケージ占有率は不明である。そこでMH-s I 各ケージに占めるメタン分子の占有率を 100 %および 75 %の二つの場合を仮定して密度を求め、これにより求めたMH-s I 相の弾性定数の圧力依存性を Fig.3.5.1 に示す。また弾性定数 C_{11} , C_{12} より断熱体積弾性率

$$Bs = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (3-5-1)$$

が求められるのでこれを併記した。メタンハイドレートのゲスト分子のケージ占有率は、約 75 %~100 %弱といわれているので、実際の弾性定数は Fig.3.5.1 の範囲内にあると考えられる。

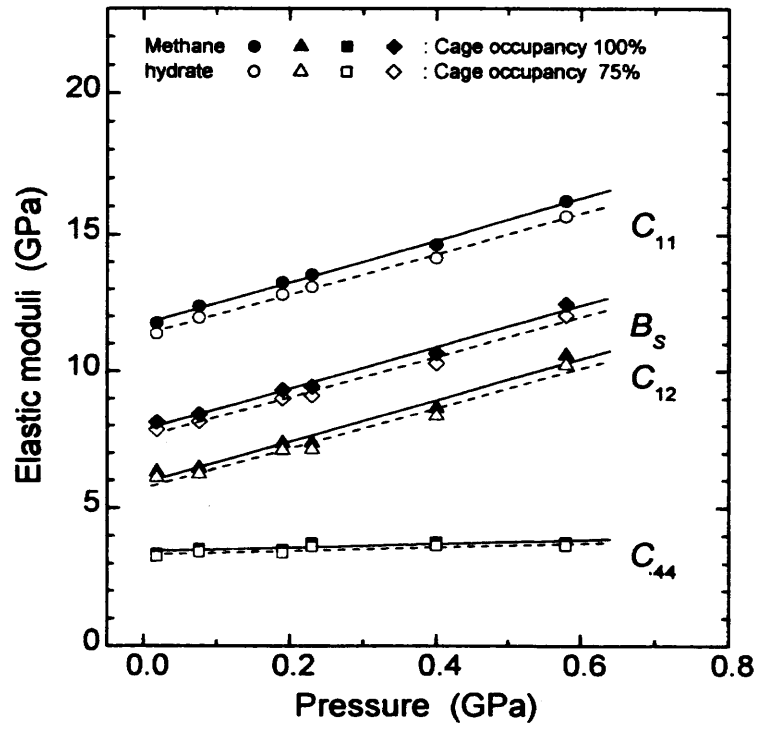


Fig.3.5.1 MH-s I 相の弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} および
断熱体積弾性率 B_s の圧力依存性
(実線：占有率 100 %, 破線：占有率 75 %)

3-6 弾性的異方性

音速が結晶中を伝播する方位によって異なることをあらわす指標として、弾性的異方性があり、これは(3-4-2)式を用いて次式で定義される。

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) = (V_{TA2,[110]} / V_{TA1,[110]})^2 \quad (3-6-1)$$

今回決定した MH- s I 相の弾性定数と密度の比から、弾性的異方性の圧力依存性を算定しその結果を Fig.3.6.1 に示した。 A は[110]方向へ伝播する二つの TA モードの音速($V_{TA2,[110]}$ および $V_{TA1,[110]}$)の 2 乗比で表され、 $A = 1$ のとき弾性的等方体になる。今回決定した MH- s I 相の弾性定数と密度の比から、弾性的異方性は $A = 1.23$ ($P = 0.02$ GPa, 296 K)になった。これまでに我々の研究室で決定した分子性 f.c.c.プラスチック相および、その他の分子性物質の弾性的異方性と比較したものを Fig.3.6.1 に示す。通常、分子性固体は 2~6 の値を示すこと [5]を考慮すると、MH- s I 相の弾性的異方性は非常に小さく、弾性的等方体に近いことがわかる。また、弾性的異方性は加圧とともに若干増加し 0.6 GPa で $A = 1.34$ となる。

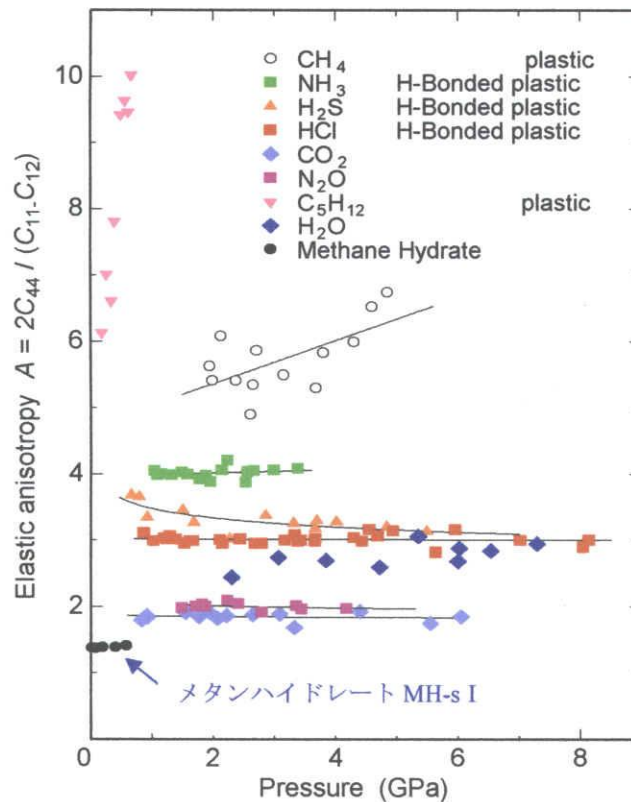


Fig.3.6.1 MH- s I 相および各物質の弾性的異方性の圧力依存性

3-7 まとめ

大気圧 -3°C および -35.5°C における Ice-I h 相の LA モードの平均音速はそれぞれ 3.828 km/s , 3.914 km/s であるのに対して、Fig.3.4.3 に示す本実験での、室温 0.02 GPa における MH-s I 相の[100]方向へ伝播する音速 3.63 km/s は $5\sim 8\%$ ほど遅い。また、Kieft ら[6] がブリュアン散乱測定で求めた -10°C , 50 bar での MH-s I 相の弾性定数と密度の比 (Fig.3.4.2 青丸) より決定した平均音速、 3.37 km/s は、本結果と比較して 7% ほど低い値を示す。これは、Kieft らが測定に用いたメタンハイドレートが多結晶状態であったことにより、この差が生じたものと考えられる。

Ice-I h 相は隙間の多い構造であり圧縮に対して安定性が低く、圧力-温度相図(第一部 Fig.2.3.1.1 参照)からもわかるように、存在圧力領域は 0.2 GPa と狭い。また六方晶結晶に対する Born の安定条件[7-8]は $C_{44} > 0$, $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2 > 0$ であり、Ice-I h 相は C_{44} , C_{66} の圧力係数がわずかながらではあるが負の値 ($dC_{44}/dP = -0.46$, $dC_{66}/dP = -0.51$)を示すため、加圧とともに不安定になっていく。これに対して MH-s I 相の C_{44} は、ほぼ Ice-I h 相と同じ値を持つが、圧力係数は正の値($dC_{44}/dP = 0.69$)を示し、高圧下で存在する Ice-VI 相の C_{44} の圧力係数 ($dC_{44}/dP = 0.93$)に近い圧力依存性を持っている。また C_{11} , C_{12} の大きな圧力依存性 ($dC_{11}/dP = 7.64$, $dC_{12}/dP = 7.59$)に対して C_{44} は、ほぼ一定であり高圧力下で相対的にずりの歪に対して弱くなっていることがわかる。しかし Ice-I h 相ほど顕著な不安定性を示してはいない。これらのことは MH-s I 相が Ice-I h 相より高圧力下において安定な構造であり、Ice-I h 相と Ice-VI 相の間に存在領域があることと矛盾していない。

MH-s I 相の C_{11} は Ice-I h 相の $C_{11}(C_{33})$ と比較して、大気圧において 20% (30%)ほど小さい。この差に伴って断熱体積弾性率 B_s も 13% ほど小さくなり、やわらかい構造になっている。Kieft ら[6]は MH-s I 相だけでなく s I 型、s II 型のいくつかのガスハイドレートについて、LA モードの平均音速の測定を行っており、その結果、ゲスト分子-ホスト分子間の力定数が分子量あるいはサイズとともに増加することを示唆している。ガスハイドレート構造が形成されるための要因として H_2O 分子が作る隙間の多い 4 配位水素結合ネットワークがあり、そのホストネットワークの隙間をゲスト分子が支えているので、ゲスト分子のサイズにより、ホストケージに与える弾性的な影響が異なることは想像に難くない。すなわち MH-s I 相では s I 型ケージのゲスト分子としては比較的小さい CH_4 分子が包接されているために[9](Fig. 序.2.1 参照)、ホストケージと

CH₄ 分子の間にまだ空間的な余裕があり、そのためホストケージに対する弾性的性質に寄与することが小さいために、 C_{11} , B_s の値が小さくなっていると考えられる。

参考文献

- [1] H. Shimizu and S. Sasaki : Science, **257**(1992)514.
- [2] H.W. Ashcroft and N.D. Mermin : *Solid State Physics*, Saunders College.
- [3] R.E. Gagnon, H. Kiefte, M.J. Clouter, E. Whalley: J.Chem.Phys., **89**(1988)4522.
- [4] H.Hirai, T.Kondo, M.Hasegawa, T. Yagi, Y. Yamamoto, T. Komai, K. Nagashima, M. Sakashita, H. Fujihisa, K. Aoki: J. Chem. Phys., **104**(2000)1429-1433.
- [5] H. Shimizu, K. Kamabuchi, T. Kume, S. Sasaki: Phys. Rev., **B59**(1999)11727.
- [6] H. Kiefte, M.J. Clouter, R.E. Gagnon: J.Chem.Phys., **89**(1985)3103.
- [7] M. Born, K. Huang: *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford. (1954)
- [8] J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot, D. Wolf: Phys. Rev. Lett., **71**(1993)4182.
- [9] E.D. Sloan: *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York. (1998).

総括

総 括

ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) 内にメタンハイドレート s I 型(MH-s I)および sH 型(MH-II)単結晶を作製することに成功し、加圧による相転移の目視観測に世界で初めて成功した。また、ラマン散乱およびブリュアン散乱の手法を用いて、高圧光散乱測定によりメタンハイドレートの圧力誘起相転移、ケージ占有率、弾性的性質そして、力学的構造安定性の一端を解明することができた。それらを総括すると下記ようになる。

1. ラマン散乱測定により、MH-s I 相は $P = 0.9 \text{ GPa}$ まで安定しており、MH-II 相は 1.9 GPa において MH-III に相転移し、約 5.0 GPa までは安定している。MH-II 相の単結晶が六角柱の形状をしていることが目視観察され、六方晶構造であることが示唆される。加圧に伴い $P = 1.3 \text{ GPa}$ 付近から結晶表面の変化が目視され、またラマンスペクトルからも特大の L-ケージ内の CH_4 の占有率が変化し、このケージ内には 2-3 個の CH_4 分子が取り込まれていることが推察される。また MH-III 相はホストケージの O-H 伸縮振動が消えることから、メタンハイドレートのカゴ構造は $P = 1.9 \text{ GPa}$ で崩れたと思われ、この圧力より高い領域においてメタンハイドレートは、カゴ構造を持たない Ice-I h に類似した CH_4 分子を取り囲むチャンネル構造であるとの結果 (中性子および X 線) と一致する。
2. ブリュアン散乱測定により、MH-s I 相の、圧力 0.58 GPa までの各方向の音速、3つの弾性定数、体積弾性率、弾性的異方性等の圧力依存性を初めて決定した。大気圧 -3°C および -35.5°C における Ice-I h 相の LA モードの平均音速はそれぞれ 3.828 km/s , 3.914 km/s であるのに対して、本研究での、室温 0.02 GPa における MH-s I 相の $[100]$ 方向へ伝播する音速 3.63 km/s は、これらに比較して 5~8 % ほど遅い。また、Kieft らがブリュアン散乱測定で求めた -10°C , 50 bar での MH-s I 相の弾性定数と密度の比より決定した平均音速 3.37 km/s は、本結果と比較して 7 % ほど小さい値を示す。これは、Kieft らが測定に用いたメタンハイドレートが多結晶状態であったことにより、この差が生じたものと考えられる。
MH-s I 相と Ice-I h 相との比較において、Ice-I h 相は隙間の多い構造であり圧縮に対して安定性が低く、存在圧力領域は 0.2 GPa と狭く、ま

た六方晶結晶に対する Born の安定条件は、Ice-I h 相は C_{44} , C_{66} の圧力係数がわずかながらではあるが負の値を示すため、加圧とともに不安定になっていく。これに対して MH-s I 相の C_{44} は、ほぼ Ice-I h 相と同じ値を持つが、圧力係数は正の値を示し、高圧下で存在する Ice-VI 相の C_{44} の圧力係数に近い圧力依存性を持っている。また C_{11} , C_{12} の大きな圧力依存性に対して C_{44} は、ほぼ一定であり高圧力下で相対的にずりの歪に対して弱くなっていることがわかる。しかし Ice-I h 相ほど顕著な不安定性向を示してはいない。これらのことは MH-s I 相が Ice-I h 相より高圧力下において安定な構造であり、Ice-I h 相と Ice-VI 相の間に存在領域があることと矛盾していない。MH-s I 相の C_{11} は Ice-I h 相の $C_{11}(C_{33})$ と比較して、大気圧において 20 % (30 %) ほど小さく、この差に伴って断熱体積弾性率 B_s も 13 % ほど小さくなり、柔らかい構造になっていることが解明できた。

本論文ではメタンハイドレート単結晶を DAC 内に成長させることに世界で初めて成功し、高圧ラマン散乱スペクトルの測定結果から、メタンハイドレートの圧力誘起による相転移を明らかにし、さらに高圧ブリュアン散乱測定により、メタンハイドレートの音速と弾性定数の決定に初めて成功した。これらのことは、エネルギーの安定供給が世界的課題となっている中で、石油資源の枯渇に対する代替エネルギー源として、また地球環境にやさしいクリーンエネルギー源として注目されている天然ガスハイドレートの開発と、安全な貯蔵、運搬手段としてのガスハイドレート化等の応用のために有効なデータを提供するものであり、今後、環境エネルギー問題解決の一助となることが期待される。

謝 辞

まずはじめに、公務員として務める傍ら、環境問題に強い関心を抱いておりました私が、岐阜大学大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻の新設を知り、岐阜大学工学部 清水宏晏教授のもとを訪ねてから5年の月日が流れましたが、ここにこうして一つの成果をまとめ上げられましたのはひとえに、研究のみならず精神的な面においても、実の親以上に親身になって私を支えてくださいました、清水教授のお陰でありますことを心より感謝申し上げます。

本学位論文をまとめるにあたり、環境エネルギーシステム専攻の箕浦秀樹教授、野々村修一教授にご指導をいただきました。ここに深くお礼を申し上げます。

本来ならば家族とあるべき時間を、大学の暗い実験室の闇の中で、アルゴンイオンレーザーの緑色の光りと、ブリュアン散乱測定装置の単調なシャッター音とともにすごした孤独な時間も、今ではすばらしい思い出となっております。メタンハイドレート単結晶作製とブリュアン測定をご指導いただきました、岐阜大学工学部 佐々木重雄助教授に心より感謝申し上げます。顕微鏡の下にメタンハイドレート単結晶が六角形の姿を現した瞬間の感動は、終生忘れ得ないものです。

ラマン散乱測定のご指導をいただきました岐阜大学工学部 久米徹二助手には実験の失敗の繰り返しにも、その関西なまりのおおらかな激励にどれほど救われたことか知れません。このほか紙面には尽くせない岐阜大学の多くの先生方に支えられてきましたことを心より感謝申し上げます。

大学院の同僚であった加藤武君、田代秀行君、柳沢誠君、実験や論文をまとめるにあたり協力いただいた、岡田尚規君、諏訪市貴君、深谷庸一君、村瀬茂隆君、そのほか先輩、後輩諸氏にも心より感謝いたします。

最後に岐阜大学で研究をおこないたいという、私のわがまを許してくれました家族に対して最大の感謝のことばを送りたいと思います。

2004 年 4 月

著者略歴

くまざき たつや

熊 崎 達 也

昭和 29 年 10 月 3 日生

学歴

昭和 48 年 3 月	岐阜県立岐山高等学校 理数科 卒業
昭和 48 年 4 月	名古屋工業大学 工学部 電子工学科 入学
昭和 52 年 3 月	名古屋工業大学 工学部 電子工学科 卒業
平成 11 年 4 月	岐阜大学大学院工学研究科 博士前期課程 環境エネルギーシステム専攻 入学
平成 13 年 3 月	岐阜大学大学院工学研究科 博士前期課程 環境エネルギーシステム専攻 修了
平成 13 年 4 月	岐阜大学大学院工学研究科 博士後期課程 環境エネルギーシステム専攻 入学
平成 16 年 6 月	岐阜大学大学院工学研究科 博士後期課程 環境エネルギーシステム専攻 修了見込み

職歴

昭和 52 年 4 月	富士電機株式会社 技術部入社
昭和 55 年 4 月	岐阜県萩原町役場奉職 建築、土木、電気設備等設計監理 に従事
平成 15 年 4 月	岐阜県萩原町役場 総合政策室長
平成 16 年 3 月	岐阜県下呂市教育委員会主幹

その他

平成 12 年 4 月～平成 13 年 3 月	岐阜大学工学部ティーチングアシスタント
平成 12 年 9 月～現在	岐阜県新エネルギー導入研究会委員
平成 14 年 9 月～平成 15 年 3 月	岐阜県白川村地域新エネルギービジョン策定 委員会委員

発表論文（学位論文に直接関係する論文リスト）

- [1] H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume, and S. Sasaki: “In Situ Observations of High-Pressure Phase Transitions in a Synthetic Methane Hydrate”,
J. Phys. Chem. B 106 (No.1), pp. 30-33 (2002).
- [2] H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume, and S. Sasaki: “Elasticity of Single-Crystal Methane Hydrate at High Pressure”,
Phys. Rev. B 65 (No.21), pp. 212102/1-4 (2002).
- [3] S. Sasaki, T. Kumazaki, I. Suwa, T. Kume, and H. Shimizu: “High-Pressure Brillouin Study on Methane Hydrate”,
J. Phys.: Condens. Matter 14 (No.44), pp. 10445-10448 (2002).
- [4] T. Kumazaki, S. Sasaki, and H. Shimizu: “Methane Hydrate under High Pressure”,
Proc. of 1st Asian Conference on High Pressure Research (敦煌), pp. 211-215 (2002).
- [5] T. Kumazaki, Y. Kito, S. Sasaki, T. Kume, and H. Shimizu: “Single-crystal growth of the high-pressure phase II of methane hydrate and its Raman scattering study”,
Chem. Phys. Lett. 388 (No. 1-3), pp.18-22 (2004).

参考論文

- [1] 佐々木重雄、熊崎達也、久米徹二、清水宏晏: “高圧ブリュアン散乱によるメタンハイドレートの弾性的性質”, 高圧力の科学と技術 12 (No.1), pp. 16-21 (2002).