

氏名(本籍)	町田真一(群馬県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第4664号		
学位授与年月日	平成20年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	Intermolecular Interactions in Gas Hydrates Examined by Changes in Crystal Structures and Vibration Modes and its Implication for their Stabilities under High Pressure (結晶構造および振動モード変化に基づくガスハイドレートの分子間相互作用と高圧安定性)		
主査	筑波大学教授	理学博士	林 謙一郎
副査	筑波大学教授	理学博士	荒川 洋二
副査	筑波大学講師	理学博士	平井 寿子
副査	大阪大学教授	理学博士	近藤 忠

論文の内容の要旨

メタンハイドレートや水素ハイドレートは、室温高圧下では filled ice 構造とよばれる水分子が作る氷構造の空隙中に、ガス分子が内包された相を形成する。メタンハイドレートは 2GPa 以上で Filled ice Ih 相になり、また水素ハイドレートは 2.4GPa 付近で高圧相である filled ice Ic 相に転移することが知られている。これらメタンハイドレートおよび水素ハイドレートの filled ice 構造は、他のガスハイドレートと比較して、際立った高圧安定性を有している。このことはメタンハイドレートや水素ハイドレートの filled ice 構造には、この構造が高圧下でとくに安定であるための特異な相互作用が働いていることを示唆する。本研究ではメタンハイドレートおよび水素ハイドレートの filled ice 構造の高圧下における相変化を明らかにし、またその構造内で働く相互作用を検出して、相互作用が高圧安定性とどのように係わっているかを明らかにした。

高圧発生にダイヤモンドアンビルセルを用いて、メタンハイドレートおよび水素ハイドレートに関する高圧実験を常圧からそれぞれ 86GPa および 72GPa まで行った。Filled ice 構造メタンハイドレートおよび水素ハイドレートの相変化を、高圧下でのその場 X 線回折によって明らかにした。高圧相への転移に伴い filled ice 構造内でみられる分子間相互作用を、ラマン分光法によるスペクトル解析から評価した。メタンハイドレートでは 20GPa 付近で、filled ice Ih 構造内のゲストメタン分子が配向の秩序化を起こすことが明らかとなった。さらに、40GPa 付近では、フレームワークを作っている水分子に水素結合対称化が生じ、これに起因した新たな高圧相への相転移が起こることが示された。この高圧相は少なくとも 86 GPa までは安定に存在する。水素ハイドレートでは 15 から 20GPa 付近で、filled ice Ic 構造内のゲスト水素分子の回転が抑制され、水素分子の一部は構造外に放出されることが観察された。さらに 35GPa 付近では、フレームワークの水分子に水素結合対称化が起こることが示唆された。その後 60GPa 付近で filled ice Ic 構造は相転移し、新たに出現した高圧相が少なくとも 72GPa 付近までは安定に存在する。

メタンハイドレートにおけるメタン分子の配向秩序化および水素ハイドレートにおける水素分子の回転抑

制や放出は、ともに filled ice 構造中での加圧によるゲスト分子とフレームワーク水分子との、あるいはゲスト分子同士の過剰接近による反発を低減し、その結果構造の安定化を図るための現象と解釈できる。また、水素結合対称化はフレームワークの分子性結晶からイオン性結晶への転移を意味し、これによってフレームワーク構造そのものがさらに強固となると考えられる。また対称化によって新たな相互作用がゲスト分子とホスト水分子の間に生じ、この相互作用が filled ice 構造をさらに安定化させる可能性が示唆される。

メタンハイドレートや水素ハイドレートは惑星科学においてもその重要性が注目されている。本研究では氷惑星内部でのメタンハイドレートの挙動を明らかにするために、レーザー加熱法によりメタンハイドレートの高圧実験を行った。メタンハイドレートは 10GPa、2000K で水とメタンに溶融・分解し、溶融したメタンは重合してエタンを生成することが確認された。このことは、天王星や海王星などの氷惑星の内部では、上部水マントルに水-メタン-エタンからなる高温高圧流体が存在していることを示唆する。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、ガスハイドレートの高圧下での安定相とその構造変化に伴うハイドレート構造内での分子-分子間相互作用を解明した実験的研究である。従来、メタンハイドレートおよび水素ハイドレートは高圧では filled ice 構造に転移しそれぞれ超高压まで安定に存在することが知られていた。しかしながら、高圧相の詳細な相関係とそれらの安定領域については不明な点が多かった。著者はメタンハイドレートおよび水素ハイドレートに関してダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压実験を行い、X線回折やラマン分光を駆使して 80GPa までの相関係を確立した。その結果、ハイドレート構造内で水分子間、あるいはゲスト分子間に水素結合対称化やゲスト分子の配向秩序化など特異な相互作用が存在することを見いだしている。この相互作用により filled ice 構造がさらに安定化され、その結果メタンや水素のガスハイドレートが超高压まで安定相として存在し得るメカニズムを説得力のある議論で示している。さらに、メタンハイドレートを用いた高温高圧実験結果から、氷惑星内部の構造に関して新しいモデルを提案することにも成功した。これらの成果は著者が自立した研究者として研究活動を行うに十分な資質を有することを示し、本論文は博士（理学）の研究に値すると判断できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。