

## 論文審査の結果の要旨

氏名 菊地 龍弥

本論文は6章からなる。第1章は序論であり、研究の背景と目的が述べられている。第2章では中性子散乱法について簡単に紹介されている。第3章ではアモルファスガスハイドレートの生成、第4章では高圧気体水溶液のダイナミクスに関して、それぞれ実験結果、解析結果、さらに分子動力学法 (MD) を用いたシミュレーション結果が述べられている。第5章ではアモルファスガスハイドレートの低エネルギー励起に関する実験結果と考察が述べられている。第6章では、本研究の結論が述べられている。

ガスハイドレートは、水分子の水素結合ネットワークが作るかご状の空間に、ゲスト分子と呼ばれる気体分子が入り込んだ構造を持つ結晶である。近年、海底に存在するメタンハイドレートがエネルギー資源として注目を集めているほか、疎水性水和のモデル物質として、あるいは氷と同様の無秩序結晶として重要な物質である。ところがその結晶化機構は、ゲスト分子の水への溶解度が低いことが障害となって、実験的な研究が困難であった。

本研究では2つの方法でこの問題を解決している。一つは水分子とゲスト分子を低温蒸着することにより、アモルファスガスハイドレートを生成する方法、もう一つは水に気体高圧をかけることで溶解度の高い水溶液を作成する方法である。これら2つの方法で作成した資料に対して中性子散乱実験を行い、さらに補助的に MD シミュレーションを行うことにより、ガスハイドレートの結晶化機構に関する新たな知見を得ることに成功している。

第3章の低温蒸着法を用いた研究では、まず 7-10K という低温で蒸着アモルファスガスハイドレートを作成し、高エネルギー加速器研究機構のパルス中性子源に設置された HIT 分光器を使用して、その構造解析を行った。その結果、ゲスト分子がある場合に水分子が作る 12 面体ケージの形成、すなわちアモルファスガスハイドレートの生成が初めて確認された。

続いて日本原子力研究開発機構の3号研究炉 (JRR-3) に設置された HERMES 分光器を使用し、蒸着アモルファスガスハイドレートの、温度上昇に伴う構造変化の様子を、時間変化も含めて測定した。その結果、120K 以上で波数  $1.2 \text{ \AA}^{-1}$  付近に特徴的なプレピークが確認され、それが 135K から大きく成長し低波数側にシフトすること、また 165K ではブラッグピークが出現し、結晶化が進行していることが示された。これらのピーク変化の解析により、温度上昇に伴ってガスハイドレートがアモルファスから結晶へ直接転移していることが明らかになった。MD シミュレーションでも同様のプレピークが再現され、水分子のケー

ジ構造を伴ったゲスト分子が四面体配置構造をとることでプレピークが成長することが確認された。

以上の結果から、アモルファスガスハイドレートの場合、温度上昇による構造緩和によって、低温時にすでに存在するケージ構造同士が結合して中距離構造を形成し、さらに温度を上げると長距離構造が形成されるという、結晶化の全体像が明らかになった。

第4章の気体高圧装置を用いた研究では、JRR-3に設置されたAGNES分光器を使用して、数種類の高濃度ガス水溶液（最大2%程度）の中性子準弾性散乱を *in situ* で測定している。準弾性散乱スペクトル  $S(Q, \omega)$  を跳躍拡散運動と回転拡散運動を考慮したモデルで解析した結果、すべての試料でガスの溶解により拡散係数が減少すること、とくにハイドレート生成温度以下で減少が顕著になることが示された。さらに、この実験に対応するMDシミュレーション結果の解析から、ガス分子の接近によってガス分子周りの水分子の拡散係数が顕著に減少することが明らかになった。これはガスハイドレートの結晶化機構において、ケージ構造が連なった前駆体が重要であることを意味しており、第3章で明らかになったガスハイドレートの結晶化機構と調和的である。

第5章では、KEKのLAM-D分光器を使用してアモルファスガスハイドレートの中性子非干渉非弾性散乱実験を行い、アモルファス物質で観測される低エネルギー励起を観測した。またこのピーク強度は、ケージ状局所構造の成長にともない減少することを示した。この結果は、アモルファス物質の低エネルギー励起、いわゆるボゾンピークの機構解明にとって有益な情報になると考えられる。

以上のように本論文では、中性子散乱実験と補助的なMDシミュレーションにより、ガスハイドレート結晶化の本質に迫る新しい知見が得られた。なお本論文は指導教員である山室修氏に加え、松本正和氏、山室憲子氏、稲村泰弘氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、審査員全員の一致により、博士（理学）の学位を授与できると認める。