

## アモルファス氷およびアモルファスクラスレート水和物の中性子散乱

## Neutron scattering study on amorphous ice and amorphous clathrate hydrates

# 山室 修 [1]

# Osamu Yamamuro[1]

[1] 東大・物性研・中性子

[1] NSL, ISSP, Univ. of Tokyo

<http://yamamuro.issp.u-tokyo.ac.jp/>

水が地球惑星科学分野で重要であり、かつ基礎科学的にも興味深い物質であることは、今さら説明するまでもない。また、中性子散乱と水素の相性は非常に良く（H原子は非干渉性散乱断面積が大きく、D原子は可干渉性散乱断面積が大きい）この水素原子を多量に含む水は、古くから中性子散乱の格好の研究対象でもあった。筆者らはこの数年、蒸着法で作成したアモルファス氷およびアモルファス状態のクラスレート水和物に焦点を当てて研究を進めている。

本講演で紹介するの第一の対象であるアモルファス氷（水のガラス状態）は1935年にBurtonとOliverによって発見されて以来、多くの研究者の注目を集めてきた。これまでに様々なアモルファス氷の研究が行われてきたが、ガラスの本来の特徴である構造緩和や低エネルギー励起（ボゾンピーク）に注目した研究はほとんど行われてこなかった。アモルファス氷は、化学結合の観点からは、分子ガラスと共有結合ネットワークガラスの中間的な特徴をもつ水素結合ガラス（その最も単純なもの）であり、ボゾンピークなどガラス一般の未解決問題の研究対象としても重要である。

本講演のもう一つの対象であるクラスレート水和物は、最近、天然のメタン水和物が未来のエネルギー資源になることや、二酸化炭素を海底固定するのに利用できることが分かり、各方面で急速に注目を集めている。しかし、そのような応用の興味だけでなく、もともとクラスレート水和物は、氷の多形の一つとしての興味や疎水性水和のモデル物質としての興味から、重要な基礎研究の対象であった。もちろん、そのアモルファス状態については、未だほとんど研究はされていない。

中性子散乱実験は、高エネルギー加速器研究機構中性子科学研究施設（KENS）の中性子回折装置（HIT）、非弾性散乱装置（LAM-D）、小・広角散乱装置（SWAN）および英国Rutherford Appleton研究所の大強度非弾性散乱装置（MARI）を用いて行った（MARIについては現在実験中）。これらの装置を用いることで、0.35～100meVのエネルギー範囲の励起スペクトルと0.006～50(1/Å)の運動量範囲の静的構造因子の測定が可能となる。

これまで中性子回折・小角散乱の実験からは、アモルファス氷の構造がガラス転移温度（135K）よりはるかに低温である70K付近から構造緩和を起こすことを見いだした。この構造緩和は、第2近接付近での水素結合構造の秩序化によるもので、それより数倍大きい30Å程度の空間スケールの欠陥や歪みの消失と密度の均一化をもたらすことが分かっている。非弾性散乱実験からは、アモルファス氷には6meV以下に過剰の状態密度（低エネルギー励起）が存在し、それが上記の構造緩和により減少することが明らかになった。

アモルファスのクラスレート水和物については、その存在自身が最初の問題であったが、中性子回折データを用いた同径分布関数の解析から、水分子がゲスト分子周りでケージ状の局所構造を作っていることが明らかになった。また、非弾性散乱実験からは、6meV以下の低エネルギー励起強度がゲスト分子を加えると減少することが明らかになった。ケージ状構造の形成が、構造緩和効果と同様に水素結合構造を強化し、低エネルギー励起強度を減少させたと考えられる。

以上のように、アモルファス氷およびアモルファスクラスレート水和物においては、水素結合形成度増大、密度減少、中距離構造揺らぎ減少、低エネルギー励起強度減少が強く結びついており、それが構造緩和やゲスト分子の導入で大きく変化することが分かった。ここまでの大きな変化や明確な相関は通常の分子ガラスでは見られないもので、水が水素結合というかなり特殊な相互作用のみで凝集しており、しかも水素結合の特徴が低温で強調されていることによると考えられる。将来J-PARCが稼働した際には、現在は結晶化が短時間で起こるため測定できないガラス転移温度付近のアモルファス氷の測定、超高压下でのアモルファス氷の測定、気体高压下でのクラスレート水和物の生成過程の測定などを計画している。