



Title	中性子散乱で見るメタンハイドレートの動的構造
Author(s)	加美山, 隆; 鬼柳, 善明; 岩佐, 浩克; 内田, 努; 海老沼, 孝郎; 成田, 英夫; Bennington, Stephen M.
Citation	低温科学, 64, 215-222
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/8335">http://hdl.handle.net/2115/8335</a>
Type	bulletin (article)
Note	3章 クラスレートハイドレート研究のフロンティア
File Information	TEION215-222.pdf



[Instructions for use](#)



# 中性子散乱で見るメタンハイドレートの動的構造



加美山 隆, 鬼柳 善明, 岩佐 浩克, 内田 努 北海道大学

海老沼孝郎, 成田 英夫 産業技術総合研究所, S. M. Bennington Rutherford-Appleton Laboratory

中性子が物質中の原子や分子の熱運動程度のエネルギーを持つと、その波長は原子サイズのオーダーになる。これにより、X線の回折と同様な条件下、凝集体の回折現象の測定が可能となる。原子・分子の熱運動と中性子の間のエネルギーのやり取りを観測しやすい。つまり、中性子散乱実験では、凝集体の空間的な構造と運動に関する情報、すなわち動的構造を一挙に得ることが可能となる。ここでは、この中性子散乱測定の特長を活かしてメタンハイドレートの測定を行い、得られた3次元の構造を持つスペクトルからメタン分子の微視的な運動を詳細に解析した例を示す。

## 1. 中性子科学とメタンハイドレート

中性子を de Broglie 波の波長を持った波動として取り扱うとき、例えば 80 meV のエネルギーを持った中性子の波長は 1 Å 程度となる。これは原子の大きさ程度の波長であり、X線の回折と同様な条件下、凝集体の回折現象の測定が可能となる。この為、中性子を利用して凝集体の構造を調べることが可能となるが、中性子を使用した場合にはそれだけにとどまらない。波長が 1 Å でエネルギー 80 meV、波長が 4 Å になると 5 meV と、中性子自体のエネルギーが凝集体中の原子・分子の熱運動と同程度になるため、中性子と凝集体の間でエネルギーの授受が観測しやすくなる。従って、凝集体に散乱された中性子のエネルギー変化を測定することで、凝集体内部の各種モードに関する情報を得ることが可能となる。つまり、中性子散乱実験では、凝集体の空間的な構造と運動に関する情報を同時に得ることが可能となる。また、中性子は電荷を持たないため、凝集体中の散乱源は基本的に原子核である。これは X線の散乱が電子によることとはっきり区別されるもので、同じ回折のデータでも両者異なる情報を与える。原子核による散乱は中性子と原子核の相互作用に依るものであるから、同位体でも核種によって散乱能が異なるため、例えば隣り合う原子番号のものでも区別がし易い。また、ここから原子間相関の情報を与える干渉性散乱と原子個々の運動情報を与える非干渉性散乱が生じてくる。さらに中性子はスピンを持つため磁気散乱が生ずるなど特徴が多く、物質科学にとって重要なプローブとみなされている。

中性子を物質科学のプローブとして用いるには、線源で発生した高エネルギー中性子を先に挙げたような適当なエネルギーにまで減速する必要がある。このために用いられるのが減速材といわれるもので、軽水や液体水素、固体/液体メタンなどが利用される。中性子を減速する

ためには、減速材が中性子に対する充分大きな断面積と中性子から適当にエネルギー奪い取れるモードを持つことが必要で、メタンは軽水素 H の散乱断面積が非常に大きいことやその密度もさることながら、特に 0~数 meV のエネルギー域に分子回転のモードを持つため、冷中性子領域と呼ばれる低エネルギー領域で効率的に中性子を減速することができる。一方、この特性を利用して、水分子の籠に囲まれた中にメタン分子が孤立している構造を持つメタンハイドレートが減速材として利用できないかという考えが生まれてきた。この場合、5~100 meV の領域ではメタンより効率の良い軽水分子によって中性子が減速され、それ以下ではメタンにより減速されるので、広いエネルギーにわたって効率の良い中性子減速材として期待できる。我々の研究の一つの目標は、減速材として期待されるメタンハイドレートの分子レベルの空間的な運動（動的構造と呼ばれる）の詳細を中性子散乱によって明らかにし、中性子線源の計画に必要な中性子輸送計算のカーネルを構築することである。

もちろん、メタンハイドレートへの興味はそれだけに留まらない。ハイドレート系は物質科学の一つの対象として中性子により様々な研究が行われている。メタンハイドレートでは回折による静的構造<sup>2,3)</sup>や非弾性散乱スペクトル<sup>4~8)</sup>といった測定により、水分子による籠構造や籠の中の分子の運動に関する情報が得られている。ここでは、メタンハイドレートに対して中性子散乱の特長を活かした動的構造の測定を行い、籠中のメタン分子の回転運動について解析した例を示す。

## 2. 中性子散乱と動的構造<sup>9)</sup>

中性子散乱の測定では、散乱スペクトルを一般に中性子と標的間の運動量移行  $Q$  とエネルギー移行  $E$  の平面上の散乱強度として考える。この3次元的なスペクトル

は、中性子の散乱角および散乱によるエネルギー変化の関数として測定され、 $Q$  と  $E$  は運動量保存則およびエネルギー保存則が成り立つように変換される。この中性子の運動量移行とエネルギー移行は、物質による散乱の前後における中性子の波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$ ,  $\mathbf{k}_f$  を用いて次のように書くことができる。

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (1)$$

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{Q}^2}{2m_n} = E_i + E_f - 2\sqrt{E_i E_f} \cos \varphi \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m_n}(\mathbf{k}_i^2 - \mathbf{k}_f^2) &= E_i - E_f \\ &= E \\ &= \hbar \omega \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $E_i$  は入射中性子のエネルギー、 $E_f$  は散乱された中性子のエネルギー、 $m_n$  は中性子の質量、 $\varphi = 2\theta$  は散乱角である。

今、磁性原子を含まない中性子散乱を考え、核による散乱のみ考慮する。また、散乱中心になる核の大きさは今考えている中性子の波長（数Å）に比べて非常に小さいため、核による散乱は空間的に完全に等方としてよい。この場合、中性子の散乱断面積は、時間依存性を持つ原子位置の相関として、

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} &= \frac{1}{2\pi N} \frac{k_f}{k_i} \iint d\mathbf{r} dt \exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)] \\ &\quad \left\langle \sum_{i,j} b_i \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] b_j \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] d\mathbf{r}' \right\rangle \end{aligned} \quad (4)$$

のように書くことができる。これを2重微分散乱断面積という。 $b_i$  は原子  $i$  の中性子散乱長であり、 $\delta(\mathbf{r})$  は3次元のDiracのデルタ関数である。 $\delta$ 関数の積の項は古典的には、時間  $t = 0$  で  $\mathbf{r}_i$  に原子  $i$  が存在するとき、原子  $j$  が時間  $t = t$  に  $\mathbf{r}_j$  に存在する確率となる。中性子散乱の測定は、ある微小立体角  $d\Omega$ 、ある微小エネルギー領域  $dE$  の中にどれだけ散乱中性子が入ってくるかの記録で、自己も含む原子間の時空相関に関する情報を得るというプロセスを意味する。

ここで、液体若しくは粉末のような等方試料を考える。ここで得られる原子間の時空相関は、van Hove の定義による時空相関関数に対応する。凝集体のように高密度の場合、 $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$  と  $t$  が小さい時には  $\mathbf{r}_i$  の粒子がその力の場によって  $\mathbf{r}_j$  の粒子と相関を持ち、観測が完全に独立となることは有り得ない。そこで、粒子間の相互作用に基

づく相関を示す量として、van Hove は時空相関関数  $G(r, t)$  を導入した。ここで  $r = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$  である。この関数は、原子  $i$  と  $j$  が自己をも含む任意の場合とそれが自分自身の特別な場合に分けて考えることが可能である。すなわち、

$$G_c(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}' b_i \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] b_j \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle \quad (5)$$

$$G_s(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \int d\mathbf{r}' b_i \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] b_i \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \quad (6)$$

である。このうち、 $G_c(r, t)$  は粒子系全体に関する微視的な原子運動の時空構造を表すと考えられる。一方、ある特定の原子に着目し、それが時刻  $t = t_1$  に  $\mathbf{r}_1$  にいる粒子が  $t = t_2$  に  $\mathbf{r}_2$  にいる確率を表したものとして定義されたのが  $G_s(r, t)$  である。 $G_s(r, t)$  に含まれるであろう原子核のランダムな並進運動は拡散に対応する。

(2-4)式中の  $b_i$ ,  $b_j$  の平均は、同位体の分布がランダムであることから、

$$\langle b_i b_j \rangle = \langle b \rangle^2 + \delta_{ij} (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (7)$$

となる。

ここで中性子の全散乱断面積は、

$$\sigma = 4\pi \langle b^2 \rangle \quad (8)$$

と定義され、この散乱断面積は(7)式から、散乱長の異なる原子がランダムに分布することによる平均効果として全原子について平均をとった干渉部分と、各原子の平均からのずれについて平均した非干渉部分に分けて考えることができる。

$$\sigma = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}} \quad (9)$$

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad (10)$$

$$\sigma_{\text{inc}} = 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (11)$$

$\sigma_{\text{coh}}$  は干渉性散乱断面積、 $\sigma_{\text{inc}}$  は非干渉性散乱断面積と呼ばれるものである。これを用いて(4)式と(7)式から微分散乱断面積は、干渉性微分散乱断面積  $S_c(Q, \omega)$  と非干渉性微分散乱断面積  $S_s(Q, \omega)$  により、次のように書くことができる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \left\{ \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} S_c(\mathbf{Q}, \omega) + \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} S_s(\mathbf{Q}, \omega) \right\} \quad (12)$$

ただし,

$$S_c(\mathbf{Q}, \omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int d\mathbf{r} G_c(\mathbf{r}, t) \exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)] \quad (13)$$

$$S_s(\mathbf{Q}, \omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int d\mathbf{r} G_s(\mathbf{r}, t) \exp[i(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \omega t)] \quad (14)$$

であり, これらの式で定義するように,  $S_s(\mathbf{Q}, \omega)$  は個別の原子の運動についての知見を与えるのに対し,  $S_c(\mathbf{Q}, \omega)$  は原子の集団運動についての知見を与える.  $S_c(\mathbf{Q}, \omega)$  は動的構造因子,  $S_s(\mathbf{Q}, \omega)$  は自己相関の動的構造因子と呼ばれる.

また, 中性子回折あるいは X 線回折で得られる, いわゆる一般的な構造因子 (静的構造因子) は, 動的構造因子と次のような関係を持つ.

$$S(Q) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega S_c(Q, \omega), \quad (Q \neq 0, Q = \text{const.}) \quad (15)$$

$Q$ - $E$  空間全域にわたる動的構造因子には, 自分自身の運動や他の原子との相関, 系の構造といった情報がすべて含まれると考えられ, できるだけ広い  $Q$ - $E$  空間上の動的構造因子を詳細に調べられる測定法が望ましく, 中性子散乱はある程度その要求を満たす手法である.

ハイドレート系では, 水分子が作る籠中の分子がかなりの自由度を持っていると考えられる. 分子運動は, 一般的に分子全体の並進運動及び回転運動, 分子内原子の振動運動として分けられ, 籠中分子の運動を詳細に調べて調べるには, 動的構造因子  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  に対するこれらの運動の寄与を分けて行かなければならない. この相関は分子のあらゆる運動を含んでおり簡単に各成分に分けることは難しいが, 一般的に 2 つの時間スケールに分離することが行われる. ひとつは内部振動や分子の回転振動であり, これらは非常に速い運動である. これに対し分子重心の並進運動や分子全体の方向を変える回転運動は遅い. よって主要な仮定として分子内の振動に対しては回転や並進運動は影響を与えないということにする. このことは, 振動のエネルギーが 100 meV のオーダーである一方, 並進や回転運動の領域が数 meV のオーダーであることから妥当である. 同様にもう 1 つの仮定を導入する. それは並進や振動回転, 回転運動は互いに独立しているとするのである. この仮定の下では, 動的構造因子は次のように書くことができる.

$$S_c(\mathbf{Q}, \omega) = S_T(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_R(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_V(\mathbf{Q}, \omega) \quad (16)$$

$T$  は分子重心の並進運動,  $R$  は分子の回転運動,  $V$  は原子の振動運動,  $\otimes$  はコンボリューションを表す. 振動に関する  $S_V(\mathbf{Q}, \omega)$  は原子の平均 2 乗変位  $\langle \mathbf{u}_V^2 \rangle$  を用いて,

$$S_V(\mathbf{Q}, \omega) = \exp(-\langle \mathbf{u}_V^2 \rangle Q^2) \{ \delta(\omega) + S_{V\text{-inel}}(\mathbf{Q}, \omega) \} \quad (17)$$

となる.  $S_{V\text{-inel}}(\mathbf{Q}, \omega)$  は分子内の振動による非弾性散乱の項であり, エネルギースペクトルには振動のエネルギー準位に対応した  $\omega$  の位置にシャープなピークを与える. 結果として(16)式のコンボリューションは次のように書ける.

$$S_c(\mathbf{Q}, \omega) = \exp(-\langle \mathbf{u}_V^2 \rangle Q^2) \{ S_T(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_R(\mathbf{Q}, \omega) + S_I(\mathbf{Q}, \omega) \} \quad (18)$$

$S_I(\mathbf{Q}, \omega)$  は  $S_T(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_R(\mathbf{Q}, \omega)$  と  $S_{V\text{-inel}}(\mathbf{Q}, \omega)$  のコンボリューションによる非弾性散乱項である.

ここで, 並進と回転運動間の相互作用はないものとする. 分子の回転運動の相関関数と分子全体の並進運動の相関関数の和で, 遅い運動成分の動的構造因子は近似される<sup>10)</sup>. 分子の回転運動については各種の測定手段により多くの研究が成されているが, 中性子散乱に関して初期には分子ガス<sup>11)</sup> や対称分子<sup>12)</sup> の回転相関関数が計算されており, その後自由回転に対する相関関数<sup>13)</sup>, 正四面体分子に関する回転相関関数を得る研究<sup>14)</sup> が行われている.

### 3. メタンハイドレートの動的構造因子

メタンハイドレート中のメタン分子は, その重心位置こそ水分子の籠の中に束縛されるものの, 籠の中では分子が比較的高い自由度を持つものと考えられる. 一般的に分子の運動は分子全体の並進運動及び回転運動, 分子内原子の振動運動として分けられ, メタンハイドレートの場合にはこれに加えて籠の格子モードや分子モードが加わることになる.

我々の研究で用意した試料は, 含まれる水素の全てが軽水素 (H) であるメタンハイドレート ( $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ ), 水分子を重水としたメタンハイドレート ( $\text{CH}_4\text{-D}_2\text{O}$ ), 対照試料として通常条件化で作成した軽水氷 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) および重水氷 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) である. これら試料に含まれる原子のうち H の非干渉性散乱断面積は, 他の原子の干渉性/非干渉性散乱断面積に比べて 1 桁以上大きく, 得られるスペクトルは大部分 H の運動に関する情報で構成されていると考えられる. 特に,  $\text{CH}_4\text{-D}_2\text{O}$  ではメタン分子のみが H

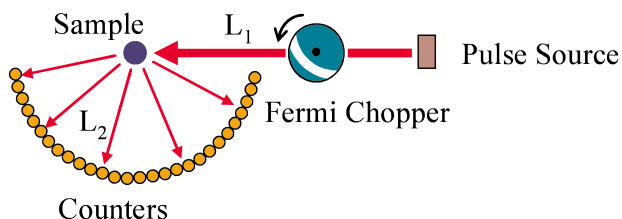


図1 直接配置型中性子分光器の一般的な配置

を持つため、そのスペクトルはメタン分子の運動情報が主となる。

メタンハイドレートの作成は、圧力容器に砕いた氷とメタンを詰め、 $-20\sim-30^{\circ}\text{C}$ の低温下でミリングを行うミリング法で行った。作成された試料のメタン含有率は、バッチにより異なるが理論値の80%以上である。中性子散乱の測定は、英国ラザフォード＝アップルトン研究所にあるパルス中性子源ISISに設置されている分光器MARIで実施した。MARIは直接配置型(図1)といわれる分光器<sup>15)</sup>で、加速器に設置された中性子線源から減速材を通してパルスの入射してくる中性子ビームから特定のエネルギー $E_i$ を持った中性子のみをフェルミチョッパーといわれる中性子速度弁別器により選択的に試料に入射させる。試料に入射した中性子は、試料とエネルギーや運動量のやり取りをして、微分散乱断面積の形状にしたがった強度分布を持って各散乱角方向に散乱

する。試料の周りには中性子カウンターが囲むように配置されており、どのカウンターに散乱中性子が入射したかで散乱角が判るようになっている。散乱後の中性子のエネルギーはそれが試料からカウンターに入る時間を計測することによって中性子の飛行速度から求められる(飛行時間法)。したがって、試料に入射する前後の中性子エネルギーの差分と散乱角度によって、(2-1)~(2-3)式から試料と中性子間の運動量移行 $Q$ とエネルギー移行 $E$ に対する散乱強度、すなわち $Q$ - $E$ 空間上の3次元的なスペクトルが得られる。

図2に実験により得られた動的構造因子の例を示す。測定は入射中性子エネルギー $E_i = 500\text{ meV}$ 、測定温度は $12\sim 13\text{ K}$ で行った。散乱強度は色で示され、白色~オレンジ~赤~青~黒の順に強度が下がる。これらの図からわかるように $Q$ - $E$ 空間上のスペクトルにはそれぞれ特徴的なピークが現れる。 $E = 0\text{ meV}$ にあるピークは弾性散乱によるもので、 $Q$ が大きくなるにつれてダンプする。 $E$ が0以外の部分にあるピークは非弾性散乱によるもので、それぞれ強度が特定の $Q$ 領域で強くなり、 $Q$ および $E$ に依存したピークであるように見える。また、 $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ のピークは、先に述べたようにメタンおよび軽水分子のHの散乱が強く見えている。 $\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルと比べると、 $100\text{ meV}$ 、 $200\text{ meV}$ 、 $300\text{ meV}$ といったピークは水分子の運動によるものである可能性が高い

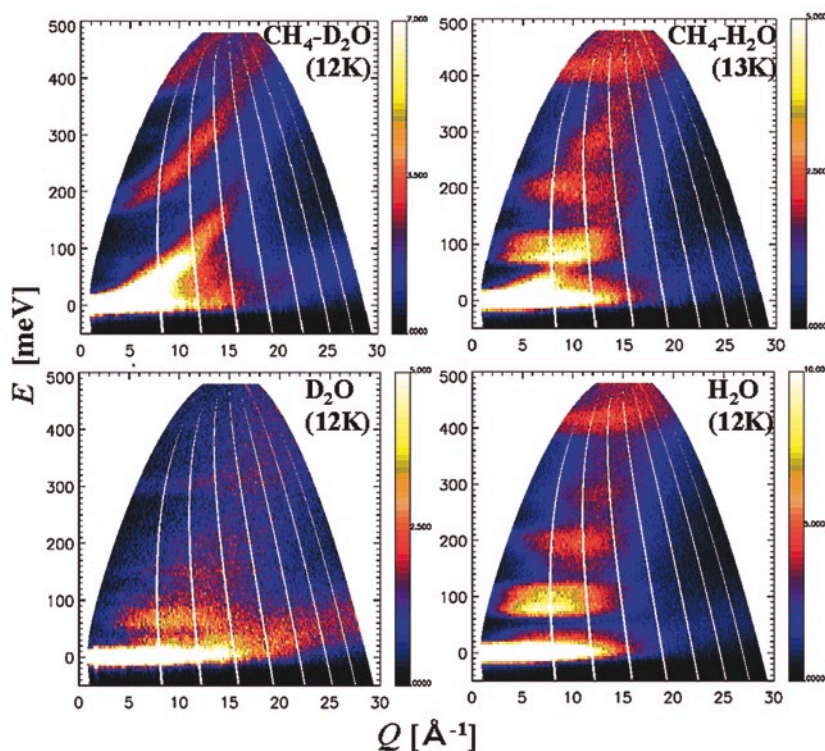


図2 中性子入射エネルギー  $E_i = 500\text{ meV}$  による動的構造因子  $S(Q, E)$

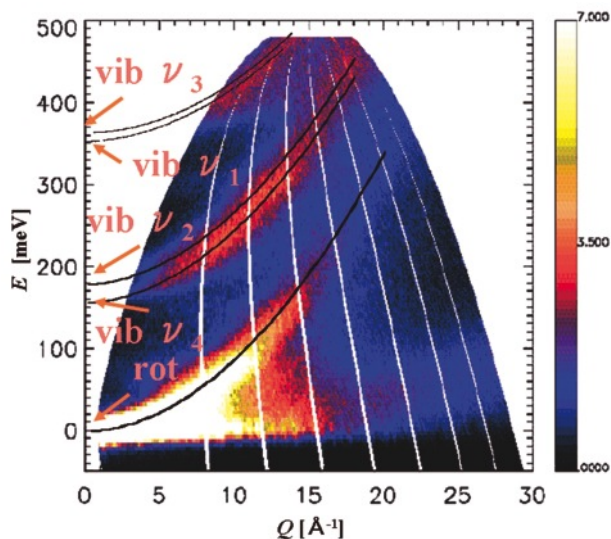


図3 CH<sub>4</sub>-D<sub>2</sub>Oのピークの帰属. メタン分子の振動モードは  $\nu_1 = 362$  meV,  $\nu_2 = 190$  meV,  $\nu_3 = 374$  meV,  $\nu_4 = 163$  meV<sup>16)</sup>.

ことがわかる. 一方, CH<sub>4</sub>-D<sub>2</sub>Oのスペクトルはほぼメタン分子の運動によるものと考えられ, 非常に特徴的な  $Q$  および  $E$  依存性を持つピークとなっている. このメタン分子によるピークは, CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>Oの中にも 200 meV~300 meV にかけて一部見られている. D<sub>2</sub>Oのスペクトルは全体に強度が弱く, H<sub>2</sub>Oと比べて同位体効果によるピークのシフトが見られる.

メタン分子による散乱ピークの帰属を図3示す. 通常の光分光で見られるスペクトルは  $Q$ - $E$  空間上ではほぼ  $Q = 0 \text{ \AA}^{-1}$  に沿っており, それぞれのピークの  $Q$  依存性を  $Q = 0 \text{ \AA}^{-1}$  まで外挿した結果から, メタン分子の振動ピークが現れていると考えられる. メタン分子の回転領域はエネルギー準位が 0 meV 近傍から存在する

ので,  $E = 0$  meV から立ち上がるピークはメタン分子の回転によるものと考えられる.

このメタン分子回転モードをより詳細に検討するために, 球コマ分子の回転による散乱モデルを用いて解析してみた<sup>17)</sup>. メタン分子が水分子の籠の中で自由に回転しているとすると, その散乱断面積は

$$S_{incoh}^{CH_4}(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{j,j'} \frac{(2j+1)}{(2j'+1)} B_T(j) \sum_{n=|j-j'|}^{j+j'} j_n^2(Qd) \exp\{-2W^{total}(\mathbf{Q})\} \times \delta\left(\omega - \sum_{j,j'} \{J(J+1) - j(j+1)\} \omega_{\text{rot}}\right) \quad (19)$$

と書ける. ここで,  $J$  および  $j$  はそれぞれ初状態と終状態における回転の量子数,  $B_T(j)$  は温度  $T$  における回転励起の確率,  $j_n(Qd)$  は  $n$  次の球ベッセル関数,  $d$  は C-H 原子間距離である. これによる計算結果を図4の左図に示す. 非常に小さいエネルギー領域に回転による準位が並び, エネルギーの増加とともにそのピークが高  $Q$  側に移動していく様子がわかる. 一方, MARIによるこの領域の測定結果 ( $E_1 = 15$  meV) を図4の右図に示す. MARIによる測定スペクトルからは, この領域で詳細に見ると  $E_1 = 500$  meV のスペクトルに見られたように  $Q$  と  $E$  に依存するピークは連続的なものではなく, 飛び飛びのエネルギー準位からなっているものであることがわかる. 両者を比較すると, 5 meV 以下の低エネルギー側のピークはピーク位置やエネルギー準位間隔が良く一致しているように見える. MARIのスペクトルにある 2.5 meV の弱いピークも, 自由回転モデルで再現されている. そこで, 強度的な関係もこのモデルで再現されているか確認するために,  $Q$  一定でスペクトルを切り出し, 実験値と計算値を比較した(図5). 図5に見られるよう

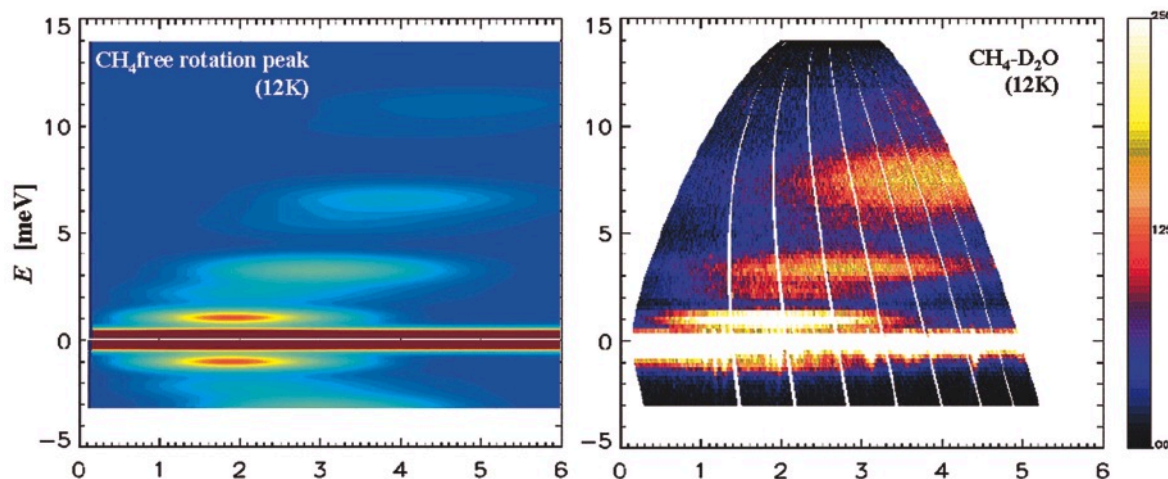


図4 メタン分子の自由回転モデルによる動的構造因子の計算結果と MARI による測定結果の比較

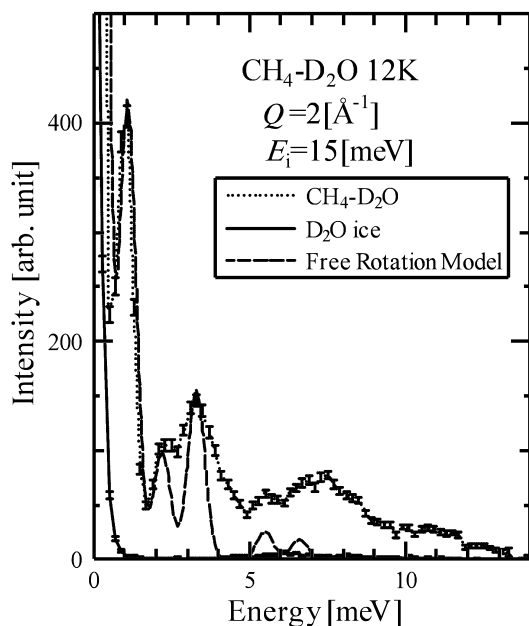


図5  $Q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ における実験スペクトルと自由回転モデルの強度比較

に、自由回転モデルによる計算値は実験スペクトルと強度関係も一致している。また、図6にはエネルギー一定で切り出した実験スペクトルと自由回転モデルの比較を示す。ここからもわかるように、自由回転モデルはエネルギー一定でもスペクトルの形状を再現できている。したがって、メタンハイドレート中のメタン分子は水分子の籠の中で球コマ分子自由回転モデルで表されるように自由な回転運動をしていることが明らかになった。

しかしながら、測定されたスペクトルには図4右図や図5に見られるように自由回転モデルで説明しきれない過剰な散乱強度が4 meV 付近や8 meV を中心に存在する。これらは例えば Tse らによって水分子の籠内部におけるメタン分子の並進運動に帰属されている<sup>9)</sup>が、今後我々も注意深い測定データ解析と分子運動のモデル化によって詳細を明らかにしていく。

中性子散乱は、回折や光分光で得られる空間とエネルギーに関する情報を統合的に得ることが可能な手法であり、分子の時空構造を両者の視点から広く捉えることができる。分子の運動をモデル化してその正しさを論ずるためには、 $Q$ - $E$  空間上でスペクトルの形状を3次元的に比較することが今後重要になると考えられる。

#### 4. 最後に

中性子散乱という手法を通じてメタンハイドレートの動的構造を検討してきた。動的構造因子には非常に多く

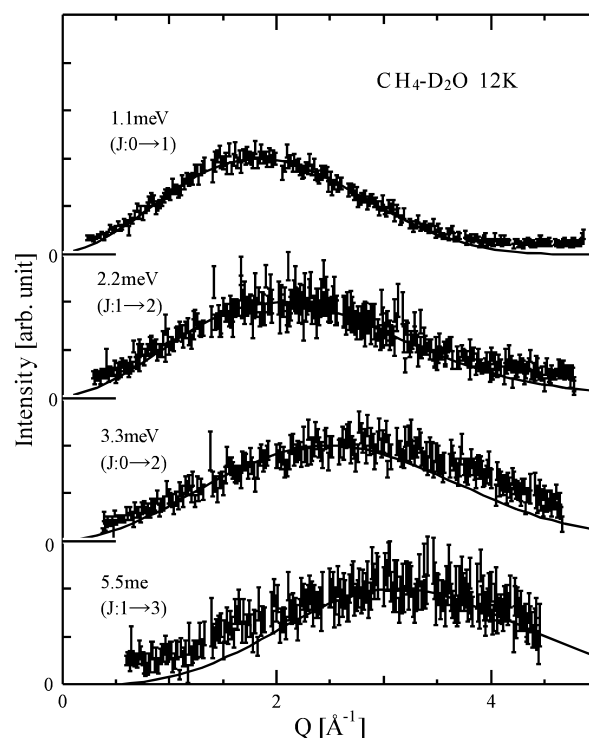


図6 エネルギー一定の断面における実験スペクトルと自由回転モデルの強度比較。図内の  $J$  は回転量子数を示す。

の情報が含まれるため、一歩ずつの解析になるが、これまで広い  $Q$ - $E$  領域の測定からメタンハイドレートではその動的構造因子が一つのメタン分子の振動および回転モードに氷の動的構造因子を加えたものでひとまず近似できるという可能性が示された。さらにメタン分子の回転運動は自由回転であり、低エネルギー領域にはそれだけでは説明できない過剰な散乱強度が残っていることもわかった。中性子の減速に有効な低エネルギーの回転モードの存在は、メタンハイドレートが中性子減速材として利用できる可能性を示すものである。

#### 参考文献

- 1) K. Inoue, Y. Kiyanagi and H. Iwasa, *Nucl. Instr. Meth.* **192** (1982) p.129.
- 2) C. Gutt, B. Asmussen, W. Press, M. R. Johnson, Y. P. Handa and J. S. Tse, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) p.4713.
- 3) C. A. Koh, R. P. Wisbey, X. Wu, R. E. Westacott and A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) p.6390.
- 4) T. Kamiyama, Y. Kiyanagi, T. Horikawa, H. Iwasa, T. Uchida, T. Ebinuma, T. Narita and S. M. Bennington, *Physica B: Cond. Matter* **350** (2004)

- p.e395.
- 5) H. Conrad, W.F. Kuhs, K Nuighoff. C. Pohl and M. Prager, *Proceeding of ICANS-XVI* (2003) p.921.
  - 6) J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, V. F. Sears and Y. P. Handa, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) p.4491.
  - 7) C. Gutt, B. Asmussen, W. Press, C. Merkl, H. Casalta, J. Greinert, G. Bohrmann, J. S. Tse and A. Huller, *Europhys. Lett.* **48** (1999) p.269.
  - 8) C. Gutt, W. Press, A. Hüller, J. S. Tse and H. Casalta, *J. Chem. Phys.* **114** (2001) p.4160.
  - 9) 例えば, C. G. Windsor, *Pulsed Neutron Scattering* Taylor and Francis, 1981; P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Academic Press, 1967.
  - 10) V. F. Sears, *Can. J. Phys.* **44** (1966) p.1279.
  - 11) A. K. Agrawal and S. Yip, *Phys. Rev.* **171** (1967) p.263.
  - 12) A. K. Agrawal and S. Yip, *Phys. Rev. A* **1** (1970) p.970.
  - 13) A. G. St. Pierre and W. A. Steele, *Phys. Rev.* **184** (1969) p.184.
  - 14) R. M. Lynden-Bell and I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **43** (1981) p.1429.
  - 15) M. Arai, *Adv. Col. Int. Sci.* **71-72** (1997) p.209.
  - 16) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., 1945.
  - 17) G. W. Griffing, *Phys. Rev.* **124** (1961) p.1489.
- (2006年1月10日 改訂受付)

### **Dynamical structure of methane hydrate by neutron inelastic scattering**

Takashi Kamiyama  
Hokkaido University

Yoshiaki Kiyanaagi  
Hokkaido University

Hirokatsu Iwasa  
Hokkaido University

Tsutomu Uchida  
Hokkaido University

Takao Ebinuma  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Hideo Narita  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Stephen M. Bennington  
Rutherford Appleton Laboratory

abstract:

Clathrate hydrates are nonstoichiometric inclusion compounds with a host framework composed of water molecules. Methane hydrate consists of two kinds of water cages, two pentagonal dodecahedra and six tetrakaidecahedra in a unit cell, which contains one methane molecule in each. It has been said that the methane molecule rotates almost free in the cage. We made measurements of dynamical structure factors over the wide  $Q$ - $E$  space using neutron inelastic scattering. The obtained dynamical structure factor  $S(Q,E)$  of methane hydrate shows a characteristic feature in  $Q$ - $E$  space. The rotational levels of methane coincide with those of a free methane molecule and show a recoil like behavior in the high  $Q$  region, meaning that methane molecules in methane hydrate rotate almost freely.



## 加美山隆

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目  
北海道大学 大学院工学研究科 量子理工学専攻  
URL: <http://jukebox.qe.eng.hokudai.ac.jp/>  
e-mail: [takashik@qe.eng.hokudai.ac.jp](mailto:takashik@qe.eng.hokudai.ac.jp)  
Tel/FAX: 011-706-6651

## 鬼柳善明

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目  
北海道大学 大学院工学研究科 量子理工学専攻  
URL: <http://jukebox.qe.eng.hokudai.ac.jp/>  
e-mail: [kiyanagi@qe.eng.hokudai.ac.jp](mailto:kiyanagi@qe.eng.hokudai.ac.jp)  
Tel/FAX: 011-706-6650

## 岩佐浩克

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目  
北海道大学 大学院工学研究科 量子理工学専攻  
URL: <http://jukebox.qe.eng.hokudai.ac.jp/>  
e-mail: [iwasa@qe.eng.hokudai.ac.jp](mailto:iwasa@qe.eng.hokudai.ac.jp)  
Tel/FAX: 011-706-6652

## 内田 努

〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目  
北海道大学 大学院工学研究科 応用物理学専攻  
URL: <http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/bio/bio.html>  
e-mail: [t-uchida@eng.hokudai.ac.jp](mailto:t-uchida@eng.hokudai.ac.jp)

## 海老沼孝郎

〒062-8517 札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目 2-1  
産業技術総合研究所 メタンハイドレート研究ラボ  
URL: <http://unit.aist.go.jp/mhlabo/>  
e-mail: [t.ebinuma@aist.go.jp](mailto:t.ebinuma@aist.go.jp)  
Tel/FAX: 011-857-8950/011-857-8971

## 成田英夫

〒062-8517 札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目 2-1  
産業技術総合研究所 メタンハイドレート研究ラボ  
URL: <http://unit.aist.go.jp/mhlabo/>  
e-mail: [h.narita@aist.go.jp](mailto:h.narita@aist.go.jp)  
Tel/FAX: 011-857-8440/011-857-8944

## Stephen M. Bennington

Chilton, Didcot, Oxfordshire OX11 0QX, UK  
ISIS Science Instrumentation Division, ISIS Department  
CCLRC Rutherford Appleton Laboratory  
Rutherford Appleton Laboratory  
URL: <http://www.isis.rl.ac.uk/>  
e-mail: [S.M.Bennington@rl.ac.uk](mailto:S.M.Bennington@rl.ac.uk)  
Tel/FAX: +44-1235-445193/+44-1235-445808