



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	冷中性子準弾性散乱による水の研究
Author(s)	井上, 和彦; Inoue, Kazuhiko
Citation	北海道大學工學部研究報告, 108, 61-69
Issue Date	1982-05-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41726
Type	departmental bulletin paper
File Information	108_61-70.pdf



冷中性子準弾性散乱による水の研究

井 上 和 彦

(昭和56年12月26日受理)

Cold Neutron Quasielastic Scattering Study of Water

Kazuhiko INOUE

(Received December 26, 1981)

Abstract

Cold neutron quasielastic scattering experiments were performed on water at ambient temperature and on ice. From the quasielastic spectral profile, the parameters of fluctuating quasi-crystalline model were calculated by utilizing the elastic incoherent structure factor. We could not find any discrete peaks having a small energy transfer less than about 1 meV. Fluctuation of hydrogen nucleus between the doubling positions on ice is also discussed.

1. 序 論

中性子は凝集体研究の優れたプローブであり、なかでも冷中性子は分子液体の低エネルギー運動モードの研究に極めて有用である。種々の液体のなかで、水は特異な性質を備えた最も興味深い物質であり、その動的構造を調べるために中性子分光によって多くの研究が行われてきた¹⁻¹⁴⁾。低エネルギー中性子の非弾性散乱による研究は、揺動運動モードの研究と、約1 meV以下の離散ピークの研究、およびそれより高いエネルギーの振動モードの研究にわけられる。いずれも冷中性子散乱技術が有用であるが、本研究では前の二つに着目する。揺動運動モードは準弾性散乱を用いて調べられる。この手法は、並進拡散のみならず局在的な揺動運動モードの研究でも極めて有用であることが最近明らかになってきたが、水に対する殆どの研究が並進拡散の研究にとどまっていた。準弾性散乱ピークの形の解析によるより詳細な研究の必要性がはやくから指摘されていたが¹⁴⁾、この方向への研究はまだ進展が見られていなかった。次に、約1 meV以下の離散的な低エネルギーモードについては、その存否に関して、上述のこれまでの研究では、その結果は全くわかれていない。およそ半数の人々がその存在を認めており、他の人々の測定では認められていない。

本研究では、通常分解能の準弾性散乱測定のために開発した準弾性散乱分光器を用いて、軽水の動的構造に関する情報を得るために、その低エネルギー運動モードを調べた。この分光器は、スパレーション冷中性子源を用いたパルス線源逆転配置飛行時間型準弾性散乱分光器であり、別報にその概要を述べてある¹⁵⁾。本論文では、軽水および軽水氷の揺動運動モードおよび約1 meV以下の低エネルギーの離散モードに関する測定結果と、それらに基づく水の動的構造に関する議論について述べる。

2. 実験装置

中性子散乱実験を、高エネルギー物理学研究所 500 MeV ブースターシンクロトロン利用施設の KENS 冷中性子源に設置した準弾性散乱分光器 (LAM, Large Analyser Mirror spectrometer) を用いて行った。LAM は、北大で開発した LANDAM 分光器¹⁶⁾と同じ設計理念に基づき、その発展型である。図 1 に示すように、数組のアナライザーを使用しており、 $0.1 \sim 3.0 \text{ \AA}^{-1}$ の領域で任意の位置の Q で測定を行うことができる。KENS がスパレーション強中性子源であることにより、LAM は極めて高感度であり、さらに、パルス中性子源であることと徹底した遮蔽により S/N 比が極めて良好で、準弾性散乱ピークプロファイル解析に適した装置である。

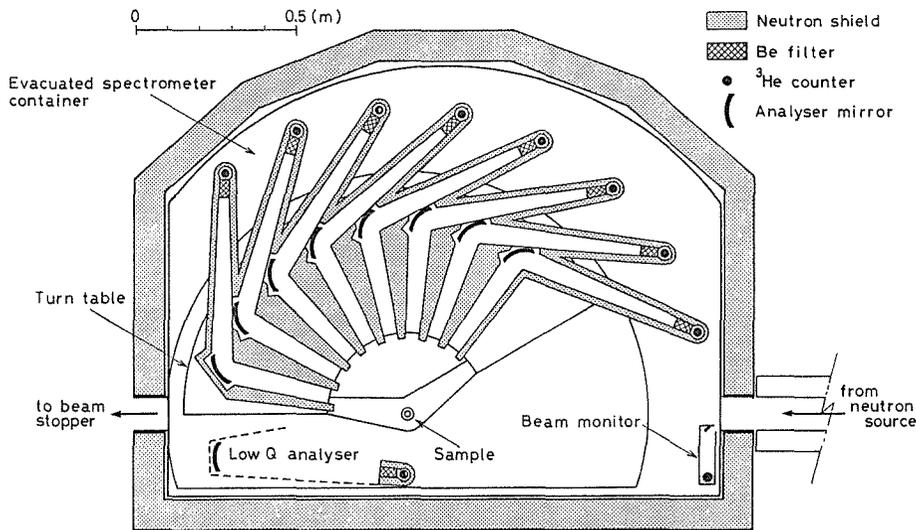


図1 LAM分光器概要図

散乱試料は、任意の位置の複数散乱角において同一幾何学的形状で同時測定ができるように、数 mm ないし 10 数 mm の直径の円筒で、その厚さを 0.1 mm 程度まで薄くすることができる。試料容器は分光器が格納された真空容器内で使用できるように、液体試料に対しても耐真空型に設計されており、さらに、高温・低温および電解質試料の条件下でも使用することができる。各散乱角におけるアナライザーの分析強度の相対効率、バナジウム試料の弾性散乱データによって規格化される。

LAM がパルス冷中性子源を用いていることと、逆転配置型であることのために、直接配置飛行時間型分光器で不可避免的に現れる飛行時間の逆 3 乗 t^{-3} 因子による散乱スペクトルの大きな歪は、LAM では現れない。この状況を図 2 に示す。図 2 の (b) は入射冷中性子スペクトルを示す。LAM のアナライザーの分析エネルギーは入射スペクトルのほぼ平坦な領域に位置している。(a) に示すような散乱函数の場合には、LAM では (c) の実線のような散乱スペクトルとなる、直接配置型分光器では点線のようになり、 t^{-3} 歪の影響が大きい。LAM では、測定中において、正しい散乱函数の形に近いスペクトルを観察することができるので、測定途中あるいは直後における

状況判定 および 予備的な解析を容易に行うことができるので、研究遂行上の利益が極めて大きい。

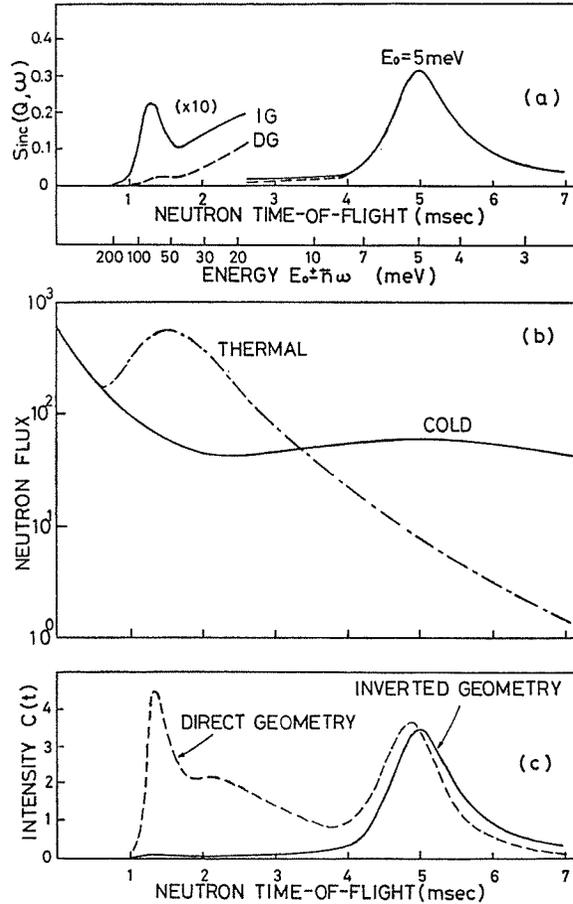


図2 逆転配置と直接配置の散乱スペクトル

3. 測定結果

3.1 水の散乱スペクトル

室温における水の散乱スペクトルの測定結果の一例を図3に示す。図のスペクトルは生データであり、時間分析器の実際の計数値を示してある。バックグラウンド信号は無視できる程小さく、S/N比は極めて良好である。横軸はタイムアナライザのチャンネル番号であるが、併せてエネルギー変化量が示してある。

図4には、12個のQ値における測定スペクトルにスムースカーブをフィットした結果を示してある。図3からわかるように、測定点は殆ど全てが図4のカーブの太さの中に納まっており、スムースカーブは充分正確に測定スペクトルを表わしていることがわかる。

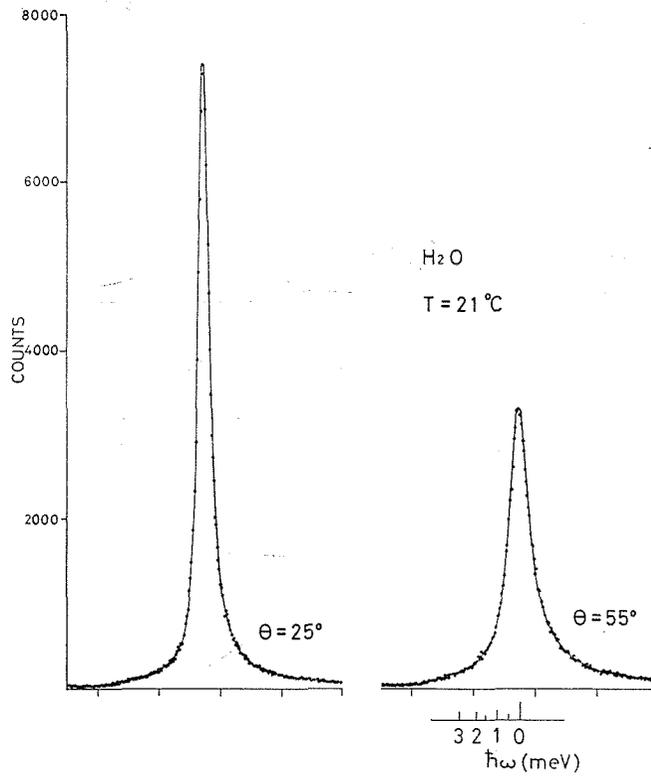


図3 室温の水の散乱スペクトル測定例

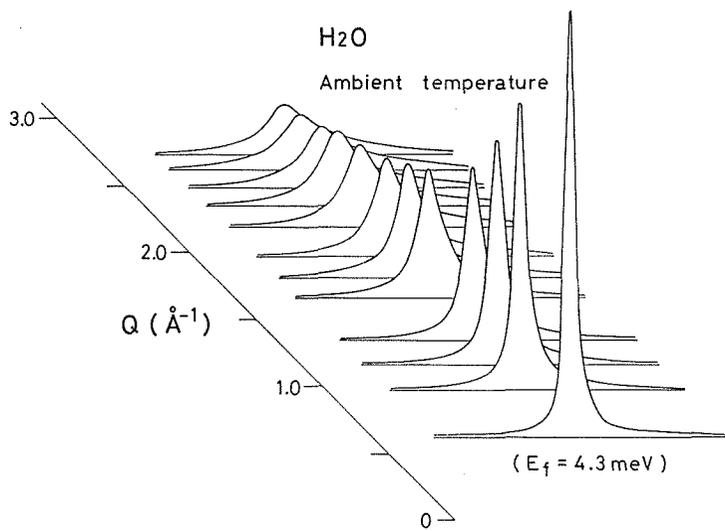


図4 水の準弾性散乱スペクトルの Q 依存性

3.2 水の散乱スペクトル

散乱角 74° における、室温の水と、256 K と 30 K の氷、およびバナジウム試料の散乱スペクトルを図5に示す。試料の冷却には、小型冷凍機を使用した。水と氷のスペクトルは同一測定時間に規格化されている。

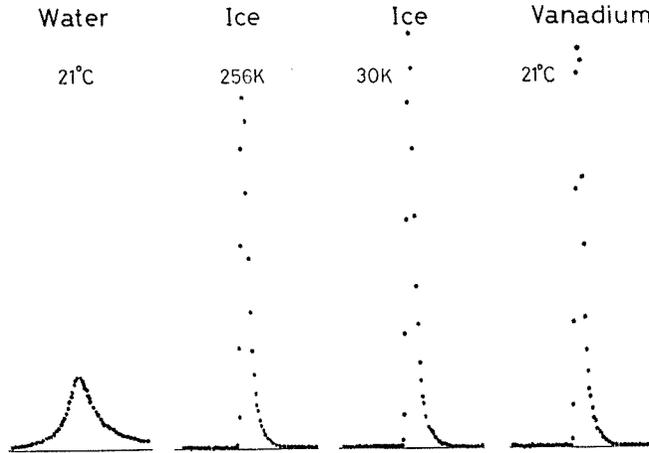


図5 水および氷の散乱スペクトル

4. 解析と議論

4.1 水の準弾性散乱モデル

多くの水のモデルが提案されているが¹⁷⁾、水素結合で水分子が結合した氷の構造に類似の分子配置をしたクラスターが存在し、それが或る大きさを持ち、或る時間持続すると言う点では、多くのモデルが一致している。中性子準弾性散乱スペクトルを説明できる散乱モデルを作るためには、分子の運動モードについて或る程度具体的に考慮した動的構造を仮定する必要がある。本研究では、数 meV 以下の極めて低エネルギーの散乱スペクトルについて調べる。したがって、比較的エネルギーの大きな分子内振動あるいは協動的な分子間振動については、Debye-Waller 因子を通じて考慮するだけでよい。ここで、最も重要なのは低エネルギーの揺動運動であり、これが準弾性散乱スペクトルを決定する。水が液体であることから、並進拡散運動が存在し；また、分子液体あるいは構造を有する液体であることから、回転拡散運動および構造のゆらぎが存在するはずである。後者の揺動運動モードを、ここでは局在モードと呼ぶことにする。

以上の仮定に従って、水分子の水素原子に着目した incoherent 中間散乱関数を次のように書く。

$$I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) = I_{\text{inc}}^{\text{tr}}(\mathbf{Q}, t) \cdot I_{\text{inc}}^{\text{loc}}(\mathbf{Q}, t) \cdot I_{\text{inc}}^{\text{vib}}(\mathbf{Q}, t) \quad (1)$$

ここで、各運動モードは独立であると近似しており；添字 tr, loc, vib は各々並進拡散モード、局在揺動運動モード、定常振動モードを表わす。上に述べた理由により振動モードの中間散乱関数は次式で与えられる。

$$I_{\text{inc}}^{\text{vib}}(\mathbf{Q}, t) = \exp[-Q^2 \langle u^2 \rangle] \quad (2)$$

ここで、 $\langle u^2 \rangle$ は熱振動雲の平均 2 乗振幅である。

水分子の並進拡散に関しては、これまでの多くの研究により、ジャンプ拡散で記述されることがわかっている^{13,14)}。しかし、その具体的な動的構造については、詳細はわかっていない。例えば、水分子が 1 個ずつ束縛を離れてジャンプ移動をするのか、あるいは分子クラスターがジャンプ移動をするのか、または、それら以外の描像が必要であるのか、全く何もわかっていない。しかし、幸いに、現在のジャンプ拡散理論の枠組では、その詳細に立入ることなく、散乱スペクトルをほぼうまく説明できる。したがって、他の運動モードに関する情報と関連させて、この選択は行われるべきである。ここでは、Egelstaff に従って¹⁸⁾、ジャンプ並進拡散の散乱函数として次式を用いる。

$$S_{\text{inc}}^{\text{tr}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{f(\mathbf{Q})}{\omega^2 + [f(\mathbf{Q})]^2} \quad (3)$$

ここで、

$$f(\mathbf{Q}) = Q^2 D_t / (1 + Q^2 D_t \tau_t) \quad (4)$$

であり、 D_t は並進拡散定数であり、 τ_t は平均滞留時間である。

水の局在揺動運動モードの中間散乱函数を、クラスターの回転拡散と分子のジャンプ回転揺動に関するものの積と仮定する。

$$I_{\text{inc}}^{\text{loc}}(\mathbf{Q}, t) = I_{\text{inc}}^{\text{clu}}(\mathbf{Q}, t) \cdot I_{\text{inc}}^{\text{mol}}(\mathbf{Q}, t) \quad (5)$$

ここで、clu はクラスターの回転拡散を、mol は分子のジャンプ回転揺動を意味する。この局在揺動運動モードの自己相関函数 $G_S^{\text{loc}}(\mathbf{r}, t)$ は、その運動モードの局在性により、次の性質を備えている。

$$G_S^{\text{loc}}(\mathbf{r}, t) = G_S^{\infty}(\mathbf{r}) + G_S'(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

$$G_S'(\mathbf{r}, \infty) = 0 \quad (7)$$

ここで、(6)式右辺第 1 項は局在性に基因する定常項であり、第二項は過渡項である。

4.2 低エネルギー離散ピーク

図 3 のスペクトルからわかるように、約 1 meV 以下には離散的な非弾性散乱ピークの存在は認められない。図 3 のデータ以外にも、他の散乱角のスペクトルあるいは数回におよぶ追試の結果からも、そのようなピークは確認できなかった。

約 1 meV 以下の離散ピークが存在するならば、エネルギーが極めて小さいことから、それは水分子の協同運動的モードでなければならない。また離散的であるためには、定常的モードあるいは十分な持続時間を持つモードである必要がある。そのようなモードが存在するためには、水の或る程度の大さの局所的な立体構造が数ピコ秒よりもはるかに長時間にわたって定常的に持続する必要がある。その可能性は後述する理由により考え難い。

4.3 水素原子核の位置のゆらぎ

Peterson と Levy は、重水氷の中性子回折測定により、水素結合内の水素原子核密度分布が酸

素-酸素間の対称的二重位置構造を示すことを確めた¹⁹⁾。図5のスペクトルから、水素原子核が安定位置間でゆらいでいる様子を調べることができる。

もし、水素原子核が4点間でジャンプ揺動をしていると、

$$3[1 - j_0(QS)]/4 \quad (8)$$

で与えられる割合だけ準弾性散乱成分が散乱スペクトルに含まなければならない。ここで、 S はジャンプ距離であり、 $j_0(x)$ は球 Bessel 函数である。水では d の大きさは約 1.5 \AA 程度であり、図5のスペクトルの Q は約 1.9 \AA^{-1} であるから、(8)式の値は約0.7となり、スペクトル全体のおよそ7割の積分強度を有する準弾性散乱が観測されなければならない。図5の水のスペクトルは、準弾性散乱による裾の広がりを全く示していない。ただし、LAM 分光器が識別できる最長の時定数は約 10^{-11} 秒程度であるから、もしジャンプの時定数がこれより長ければ、裾の広がりを識別できないことになる。これらの結果から、水素原子核は安定位置間でゆらいでおらずに定常的な二重性を有しているのか、または位置のゆらぎの時定数が約 10^{-11} 秒よりも長いかのいずれかであるが、氷内で水分子としての存在を保っていることがわかっているから、後者が正しい。

4.4 揺動運動モード

水の準弾性散乱スペクトルの測定結果(図4)は、並進拡散運動および局在揺動運動に関する情報を与える。図4のスペクトルの解析において、まず問題になるのは、ピークの裾の部分への寄与をしている運動モードの帰属である。これまでの殆どの研究では、これを非弾性散乱と考えてデータ解析を行っていたが、これは誤りである。4.2節の議論からもわかるように、これは揺動的な運動モードである。このことは、プラスチック結晶の準弾性散乱において、ピークの裾の部分が全て局在的な回転拡散の寄与で説明されることから支持される²⁰⁾。

中央ピークの解析から得た FWHM (full width at half maximum) を図6に示す。併せて、こ

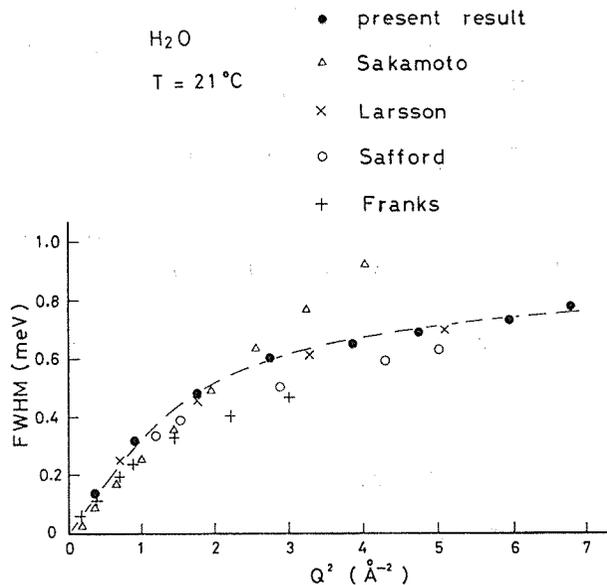


図6 水の FWHM

れまでの他の人々による代表的な結果を示してある。LAM による結果は、Sakamoto 等⁶⁾の結果を除き、他のもの^{5,9,10)}とは良く合っており、それらを単に追試したに過ぎない。ここで得られた拡散定数とジャンプ間平均滞留時間は、それぞれ $0.25 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$ と 1.1 ps である。

図7は EISF (elastic incoherent structure factor) を示す。図の点線および1点・2点鎖線は、それぞれ、単分子・5分子クラスター・8分子クラスターの等方回転拡散の EISF の理論カーブである。これらは実験結果を全く説明することができないが、しかし、存在が予測されるクラスターの回転拡散の時定数が著しく長いことを示唆している。

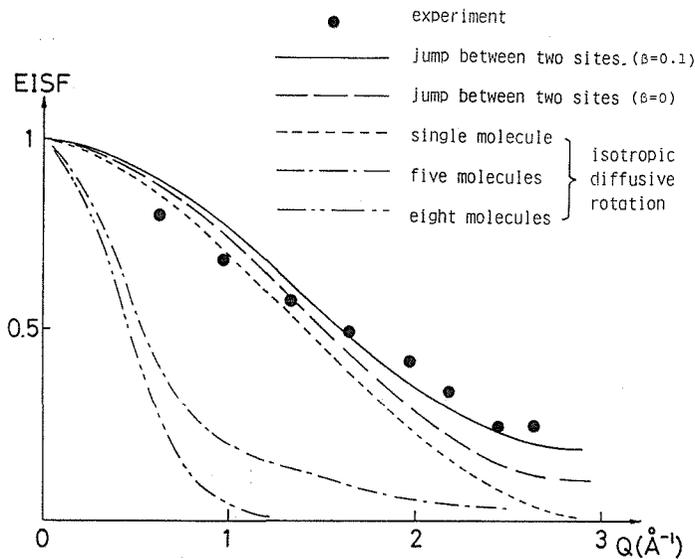


図7 水の EISF

氷では前節で述べたように分子のジャンプ回転揺動の時定数が長かったが、水ではこれが短いことが期待される。クラスター内水分子の水素のサイト数 n ， サイト間距離 S のジャンプ回転揺動のゆらぎに関する EISF は次式で与えられる²¹⁾。

$$\text{EISF} = \frac{1-\beta}{n} [1 + (n-1)j_0(QS)] + \beta \quad (9)$$

ここで、 β はクラスター表面のジャンプ回転に関与しない分子の割合を表わす。図7の実線は、 $n=4$ ， $S=1.5 \text{ \AA}$ ， $\beta=0.1$ の場合で、破線は $\beta=0$ の場合である。ジャンプ回転の時定数は 10^{-12} 秒の程度の大きさである。

ここでは、混合物モデルの立場での検討結果を示さなかったが、それについてはいずれ報告する。

5. 結 言

冷中性子準弾性散乱は、EISF を利用することによって、局在揺動運動モードに関する情報を引き出すことに役立ち、水の動的構造に関するモデルの検討を有効に行うことができた。本論文で述べた測定とその結果の解析は、まだ中間段階のものであり、さらに、多くの Q 点を選んだ

測定や統計および S/N 比をより向上させた測定などの追試，異なる温度条件のもとでの測定，他の液体との混合物の測定，また改良されたデータ処理計算機コードの作成が進行中であり，より詳細な報告を近く行う予定である。

参 考 文 献

- 1) Brockhouse, B. N.: *Suppl. Nuovo Chimento*, **9**, 45 (1958)
- 2) Brockhouse, B. N.: *Phys. Rev. Letters*, **2**, 287 (1959)
- 3) Hughes, D. J. et al.: *Phys. Rev.*, **119**, 872 (1960)
- 4) Cribier, D. and Jacrot, B.: *J. Phys. Radium*, **21**, 69 (1960)
- 5) Larsson, K. E. and Dahlborg, U.: *J. Nucl. Energy, A/B* **16**, 81 (1962)
- 6) Sakamoto, M. et al.: *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, Suppl. B-II, 370 (1962)
- 7) Stiller, H.: *Physica*, **30**, 391 (1964)
- 8) Golikov, U. U.: *Inelastic Scattering of Neutrons II* (1965), p. 201, IAEA.
- 9) Safford, G. J. et al.: *J. Chem. Phys.*, **50**, 2140 (1969)
- 10) Franks, F. et al.: *Proc. Roy. Soc. London, A* **319**, 189 (1970)
- 11) von Blanckenhagen, P.: *Ber. Buns. Physik. Chem.*, **76**, 891 (1972)
- 12) Demichelis, F. et al.: *Nuovo Chimento*, **37**, 185 (1977)
- 13) Page, D. I.: *Water*, **1** (1972) p. 337, Plenum Press.
- 14) Springer, T.: *Sprigner Tracts in Modern Physics*, **64** (1972) Springer-Verlag.
- 15) 井上和彦, 他: 北大工学部研究報告, **106**, 57 (昭和56年)
- 16) Inoue, K. et al.: *Nucl. Instr. and Meth.*, **178**, 459 (1980)
- 17) Frank, H. S.: *Water*, **1** (1972), p. 515, Plenum Press.
- 18) Egelstaff, P. A.: *An Introduction to the Liquid State* (1967), Academic Press.
- 19) Peterson, S. W. and Levy, H. A.: *Phys. Rev.*, **92**, 1082 (1953)
- 20) Bensnard, M. E.: *Neutron Inelastic Scattering I* (1977) p. 363, IAEA.
- 21) 井上和彦: 高エネルギー物理学研究所, 昭和56年度 KENS 研究会講演, 12月 (1981)