



Title	アモルファス状態の氷およびクラスレート水和物の構造とダイナミクス
Author(s)	山室, 修; Yamamuro, Osamu
Description	2章 水系物質の物性研究フロンティア
Citation	低温科学, 64, 115-120
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/8324">https://hdl.handle.net/2115/8324</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION115-120.pdf





# アモルファス状態の氷およびクラスレート水和物の構造とダイナミクス

山室 修 東京大学

アモルファスの氷およびクラスレート水和物（ゲスト分子は Xe と SF<sub>6</sub>）を自作の蒸着用クライオスタットにより作成し、in situ の中性子回折、小角散乱および非弾性散乱測定を行った。その結果、アモルファスクラスレート水和物にケージ状の局所構造が存在すること、両方の系においてガラス転移温度よりはるかに低温から構造緩和が起こること、その構造緩和が第 2 近接（4 – 5 Å）付近の秩序化と 30 Å オーダーの密度均一化を伴うことを見いだした。また、低エネルギー励起（ボゾンピーク）と水素結合系の秩序化の関係を明らかにした。

## 1. はじめに

水が我々人類にとって最も身近な物質であり、かつ基礎科学的にも重要な物質であることは、今さら説明するまでもない。また、筆者の専門である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。

アモルファス氷（水のガラス状態）は 1935 年に Burton と Oliver<sup>1)</sup> 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。現在では、蒸着法や液滴急冷法で得られる通常のアモルファス氷を「低密度アモルファス氷」、結晶氷を低温で 1 GPa 付近まで加圧することで得られるアモルファス氷<sup>2)</sup>を「高密度アモルファス氷」と呼んで区別している。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いない。アモルファス氷は、化学結合の観点からは、分子ガラス（ファンデルワールスガラス）と共有結合ネットワークガラスの中間的な特徴をもつ最も単純な水素結合ガラスであり、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。

本稿で紹介する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、地球温暖化の原因である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。特定の構造をもたないアモルファス状態であるので、アモルファスクラスレート水和物はアモルファス氷に不純物（ゲスト分子）を添加した系と考えることもできる。

筆者らは低温蒸着法により上の 2 つの系を作成し、中性子回折実験、小角散乱実験および非弾性散乱実験を行った。これまでの研究で、アモルファス状態のクラスレート水和物が存在することをほぼ明らかにすることができた。また両者について、ガラス転移温度以下で起こる興味深い構造緩和を見いだした。さらに低エネルギー励起（ボゾンピーク）と水素結合構造との関係を明らかにした。本稿では、そのような一連の研究についてその概要を紹介する。

## 2. 蒸着試料用クライオスタットと中性子散乱実験

試料作成には、in situ の中性子散乱実験が可能な自作の蒸着試料用クライオスタット<sup>3,4)</sup>を用いた。図 1 にクライオスタットの断面模式図を示す。外部の試料調整ラインから試料導入管を通じて導入された試料蒸気が、その先端に位置するの試料噴出管（多数の細孔が空いている）から吹き出し、冷凍機で 7 K に冷却された蒸着管内壁に凝縮する。図 1 は、回折実験用のセッティングであるため、干渉性散乱断面積が小さく回折ピークが現れないバナジウムを蒸着管や窓の材料に使用しているが、非弾性散乱実験では、非干渉性散乱断面積が小さく透過率が高いアルミニウムを用いる。試料蒸気が途中で詰まらないように、導入管温度や試料蒸気の圧力は精密に制御する。凝縮熱による試料の温度上昇を防ぐため、通常は 0.1 mm 程度の厚さ試料を 10 時間以上かけてゆっくりと蒸

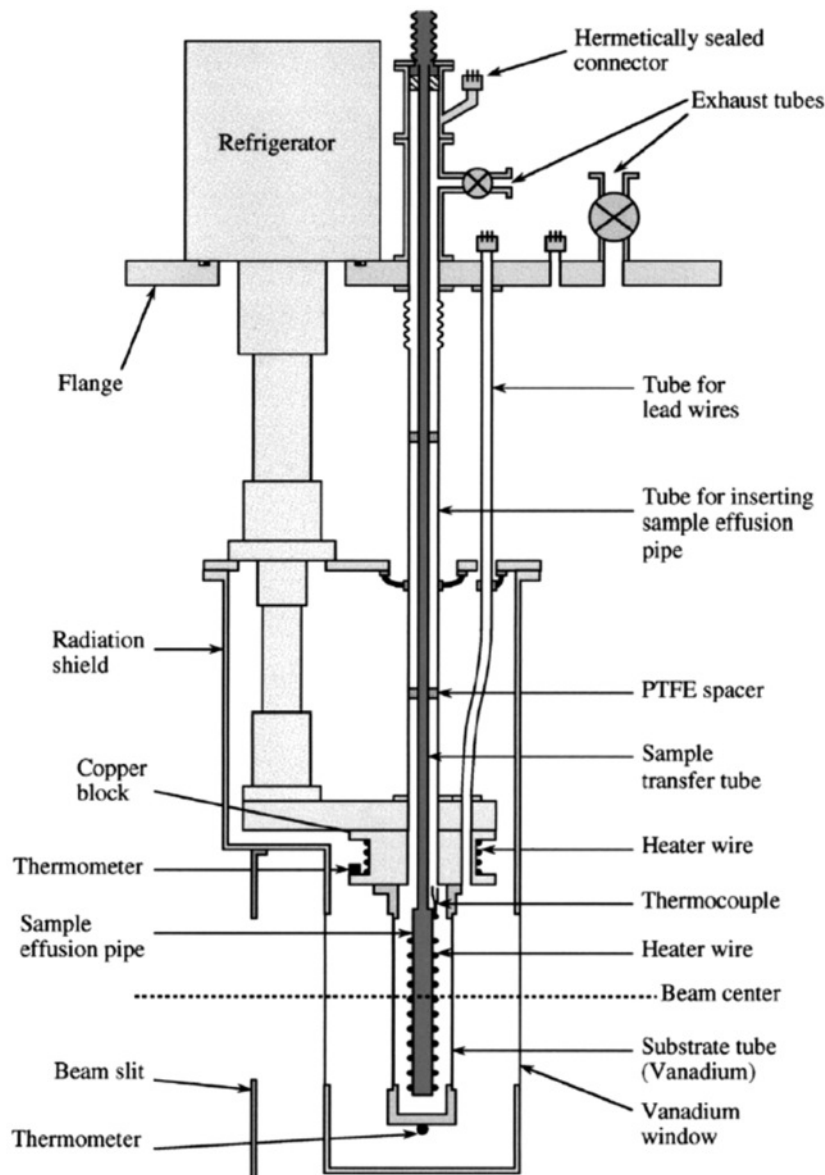


図1 蒸着試料用クライオスタットの断面模式図

着する。試料導入管を蒸着終了後に引き抜くことができるので、測定は通常の実験と全く同じ条件で行うことができる。

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) の中性子全散乱装置 (HIT)、非弾性散乱装置 (LAM-D)、小・広角散乱装置 (SWAN) を用いて行った。これらの装置を用いることで、0.35~100 meV のエネルギー範囲の励起スペクトルと  $0.006\sim 50 \text{ \AA}^{-1}$  の運動量範囲の静的構造因子の測定が可能となる。なお、HIT と SWAN の実験では可干渉性弾性散乱を測定するため試料に  $\text{D}_2\text{O}$  を、LAM-D の実験では非干渉性散乱から振動状態密度を得るため  $\text{H}_2\text{O}$  を用いた。構造緩和効果の実験では、試料をガラス転移温度

( $T_g = 135 \text{ K}$ ) 以下の複数の温度で2時間程度アニールした後、緩和が起こらない 50 K にクエンチして測定を行った。

### 3. アモルファス氷の構造緩和と低エネルギー励起

図2はHITで測定したアモルファス氷の中性子回折パターンの一部(第1回折ピーク付近)である。 $T_g$ よりはるかに低温の70 K付近から構造緩和が始まり、第1回折ピークのピーク位置とピーク巾が変化していることが分かる。 $T_g$ 以上の150 Kまで昇温すると試料は結晶化し、Braggピークが現れた。第1回折ピークをローレン

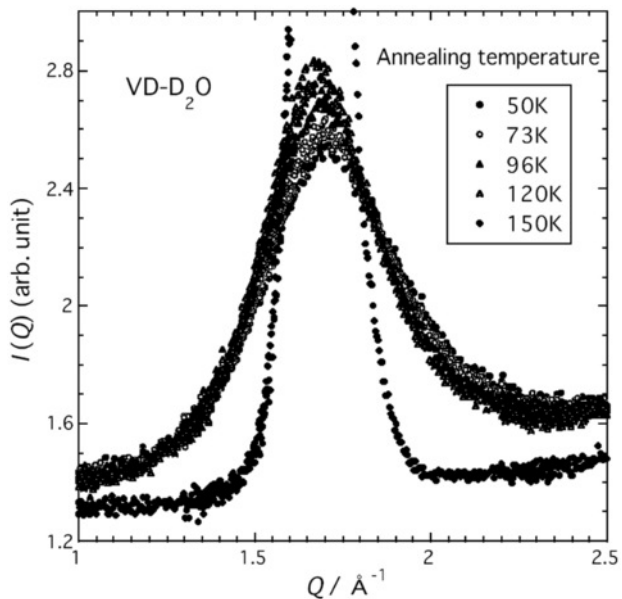


図2 様々な温度でアニールした蒸着アモルファス氷の中性子回折データ (第1ピーク付近)

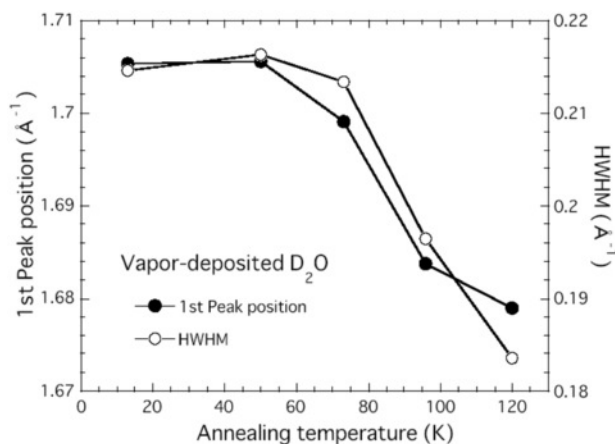


図3 蒸着アモルファス氷の第1ピークの位置(左)と半値半幅(右)のアニール温度依存性

関数でフィットし、得られたピーク位置と半値半幅をアニール温度に対してプロットしたのが図3である。アニール温度の上昇とともに、第1ピークの低  $Q$  側への移動(密度減少に対応)とピーク幅の減少(水素結合系の秩序化に対応)が同時に起こっている。このような第1ピークの変化は、もちろんこれまで筆者が研究してきた他の蒸着分子ガラス<sup>4)</sup>では見られなかったし、そもそも分子が動かないはずのガラス転移温度以下で変化が起こること自身が特異的である。アモルファス氷の構造的特徴を反映したものとして非常に興味深い。

図4はHITのデータをフーリエ変換して得られたア

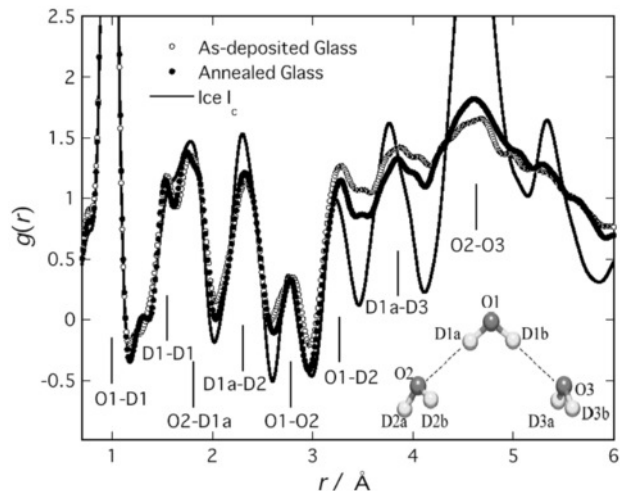


図4 蒸着アモルファス氷の中性子回折データから得られた2体分布関数

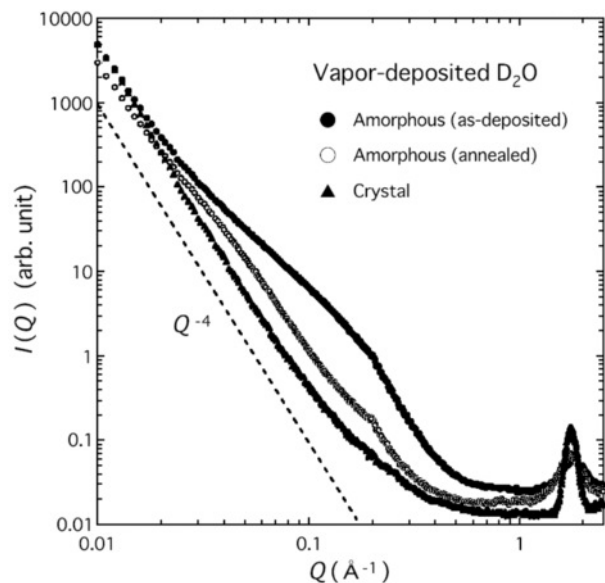


図5 蒸着アモルファス氷の中性子小角散乱データ

モルファス氷の2体分布関数である。蒸着したまま(as-deposited)のアモルファス氷、120 Kでアニールしたアモルファス氷、そして150 Kでアニールして得られた立方晶氷のデータを比較している。アニール効果は、3 Å程度まではあまり顕著ではなく、3~5 Åの領域のO1-D2, D1a-D3, O2-O3など、第2近接付近での原子相関に大きな変化が見られる。アニーリングで中距離構造に変化が起こることは、幾つかのネットワークガラスでは知られているが、水素結合ガラスであるアモルファス氷でも同様の変化が起こることが分かった。

図5はSWANによる中性子小角散乱実験の結果である。全ての試料で見られる  $Q^{-4}$  乗に比例する大きな小角

散乱は、蒸着時に試料内部に生じたひび割れなどによる  
と考えられる。このデータで重要なのは、 $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  付近を  
中心としたブロードなピークである。このピークは  $30 \text{ \AA}$   
程度のサイズの密度揺らぎよると考えられる。ピーク強  
度は  $120 \text{ K}$  でアニールを行うと減少し、結晶化すると消  
失した。この結果と HIT で得られたアニール効果を比  
べるのは興味深い。アニールによって第2近接付近の構  
造の秩序化が起こるが、それと同時に、欠陥や歪みなど  
が消失して、それより数倍大きな空間スケールでの密度  
の均一化が生じるようである。

図6はLAM-Dによる振動状態密度のプロットであ  
る。アモルファス氷には  $6 \text{ meV}$  以下に過剰の状態密度  
(低エネルギー励起)が存在し、それがアニールにより減  
少することが明らかになった<sup>3)</sup>。低温熱容量との比較か  
ら、過剰状態密度の積分値は as-depo 試料で  $0.060$  自由  
度、アニール試料で  $0.039$  自由度である。これらの値は、  
分子ガラス<sup>5,6)</sup>と比べるとはるかに小さく、 $\text{SiO}_2$  ガラス<sup>7)</sup>  
と同程度である。アモルファス氷に低エネルギー励起が  
存在するか否かが長年の大問題であったが、我々の今回  
の実験により結論が出た。非平衡状態を扱うには、アニ  
ール条件まで制御しないと意味のある結果が得られない  
のである。

#### 4. アモルファスクラスレート水和物の構造と 低エネルギー励起

1989年にMayerとHallbrucker<sup>8-10)</sup>は、気体のクラ

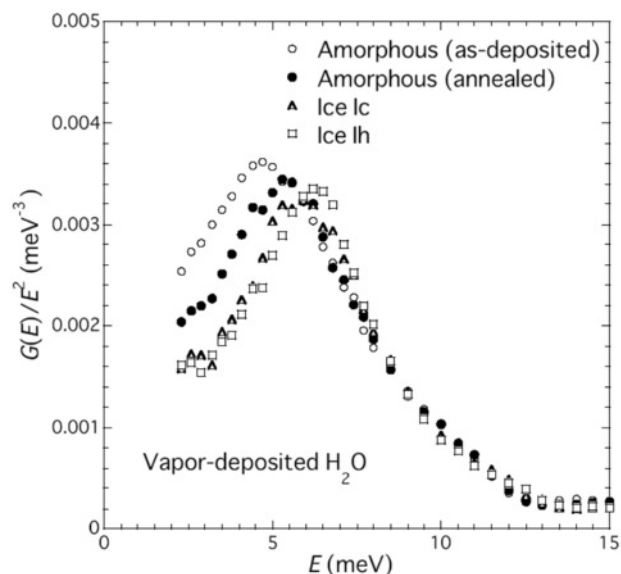


図6 蒸着アモルファス氷の振動状態密度 (エネルギーの2  
乗で割ってある)

スレート水和物を能率良く作成する方法として、アモル  
ファス氷の作成と同様に、水蒸気とゲスト分子気体を同  
時に低温で蒸着し、その温度を上げることによりクラス  
レート水和物に結晶化させることを試みた。気体の組成  
や蒸着速度などを制御しない大雑把な実験ではあるが、  
その方法で  $\text{O}_2$  や  $\text{N}_2$  の水和物結晶が生成することを X  
線回折と熱分析により確認している。また、中山ら<sup>11)</sup>は  
 $\text{Xe}$  や  $\text{SF}_6$  について同様の試みをし、水和物結晶の生成  
を NMR で確認している。どちらの実験でも、水和物結  
晶になる前の状態が、アモルファスのクラスレート水和  
物と言える状態にあったかどうかは確認されていない。  
我々はまず、アモルファスのクラスレート水和物の存在  
を確かめるため、 $\text{Xe}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  の混合気体を  $10 \text{ K}$  で蒸着  
し、それを  $120 \text{ K}$  でアニールした試料の中性子回折測定  
を行った。混合気体の組成は I 型水和物の理想組成であ  
る  $\text{Xe-}5.75 \text{ D}_2\text{O}$  と II 型水和物の理想組成である  $\text{Xe-}17  
 \text{D}_2\text{O}$  の2種類とした。

図7は、フーリエ変換を行った後、同径分布関数の形  
で示した中性子回折の結果である。 $\text{Xe}$  の割合が多くな  
るほど、 $\text{Xe}$  が12面体ケージに入ったときの  $\text{Xe-O}$  また  
は  $\text{Xe-D}$  の距離である  $3 \sim 4 \text{ \AA}$  付近の相関が増大するこ  
とが明らかになった。このことから、 $\text{D}_2\text{O}$  と  $\text{Xe}$  は微視的  
に見ても相分離状態にあるのではなく、 $\text{Xe}$  原子の周り  
には  $\text{D}_2\text{O}$  分子がケージ状の構造を作っていることが明  
らかになった。ケージの完全性を調べるには、同位体を使  
って部分構造因子を得るなど、より進んだ実験と解析  
が必要である。

図8は  $\text{Xe}$  または  $\text{SF}_6$  と水蒸気の混合物の蒸着試料  
の動的構造因子である。測定は、アモルファス氷と同様

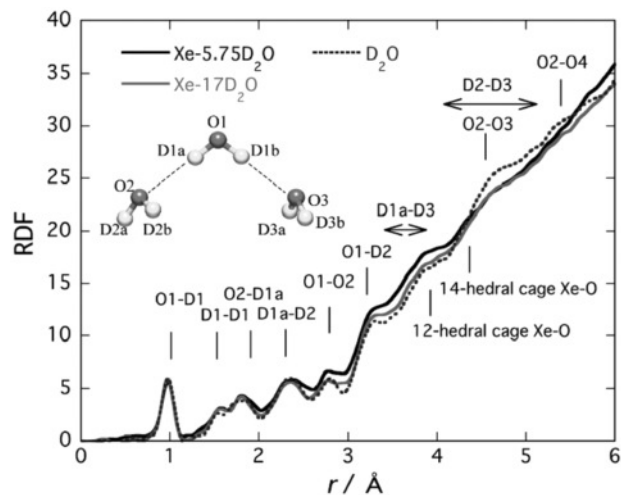


図7 蒸着アモルファス  $\text{Xe}$  水和物の中性子回折データから  
得られた同径分布関数

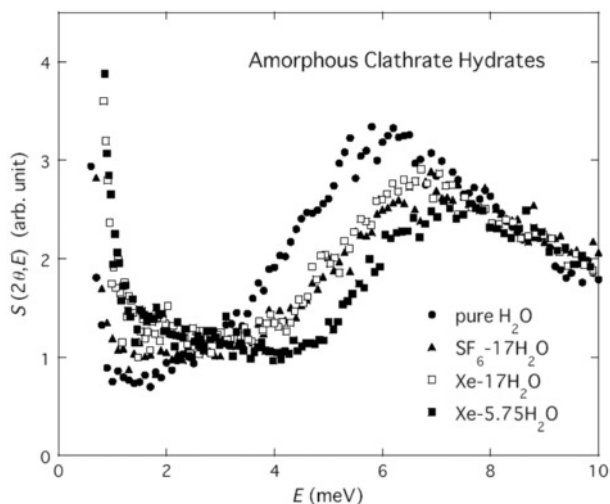


図8 蒸着アモルファスXe水和物およびSF<sub>6</sub>水和物の中性子非弾性散乱データ

に as-depo 試料と 120 K でアニールした試料の両方で行ったが、図8ではアニール試料の結果だけを示す。6 meV 以下の低エネルギー励起強度はXeやSF<sub>6</sub>を加えると減少することが明らかになった<sup>12)</sup>。Xeについて見ると、その程度はXeの割合に依存している。また、図には示さないが、低エネルギー励起強度は、アモルファス氷の場合と同様に、アニールによって減少した。

中性子回折の結果からも、ゲスト分子の導入は、局所的なケージ状構造を形成し、結果的に水素結合構造を強化する働きがあると考えられる。もちろん、アニリングは水素結合形成を促す効果がある。従って、今回の結果は、水素結合構造が秩序化するほど、低エネルギー励起(ボゾンピーク)の強度が減少することを示している。この関係は、我々が過去にアルコール<sup>13)</sup>や電解質水溶液<sup>14,15)</sup>のガラスで得た結果とも矛盾しない。

## 5. おわりに

以上のように、アモルファス氷およびアモルファスの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性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。最初に述べたように、アモルファス氷は最も単純で理想的な水素結合ガラスである。今回得られた結果は、今後、ガラスの

低エネルギー励起の機構解明に大きな寄与をすると期待される。

現在、日本では、J-PARC(Japan Proton-Accelerator Research Complex)と呼ばれる大型施設が日本原子力研究所東海研の敷地内に建設中である(2007年度末に第1期工事が完成予定)。この施設が完成すれば、最終的に、現在のKENSの数100倍から1000倍の強度で中性子散乱実験が行えるようになる。水の関係では、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(135 K)付近のアモルファス氷、エアロゾルやマイクロエマルジョンで安定化させた過冷却水、100 GPa以上の超高压下での氷やアモルファス氷など興味深いテーマがたくさんある。これまでも、水や氷の研究の進歩は中性子散乱技術の進歩と相関があったが、J-PARCが完成して順調にデータが出始める5~10年先に大きな研究のピークが生じることを期待したい。

## 謝辞

本稿で紹介した研究は、稲村泰弘博士(東大物性研)、菊地龍弥氏(東大物性研)、保坂太樹氏(東大物性研)、田中伸樹氏(阪大院理)、松尾隆祐名誉教授(阪大院理)、山室憲子助教授(東京電機大)、筑紫格博士(千葉工大)、武田清助教授(鳴教大)、三沢正勝教授(新潟大理)、伊藤恵司博士(京大炉)、福永俊晴教授(京大炉)、森一広博士(京大炉)、大友季哉助教授(KEK)との共同研究によるものである。この場を借りて、心から御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) E. F. Burton and W. T. Oliver, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **153**, (1935) p.166.
- 2) O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley, *Nature* **310**, (1984) p.393.
- 3) O. Yamamuro, Y. Madokoro, H. Yamasaki, T. Matsuo, I. Tsukushi and K. Takeda, *J. Chem. Phys.* **115**, (2001) p.9808.
- 4) O. Yamamuro, T. Matsuo, N. Onoda-Yamamuro, K. Takeda, H. Munemura, S. Tanaka and M. Misawa, *Europhys. Lett.* **63**, (2003) p.368.
- 5) O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Takeda, T. Kanaya, T. Kawaguchi and K. Kaji, *J. Chem. Phys.*, **105**, (1996) p.732.
- 6) O. Yamamuro, I. Tsukushi, T. Matsuo, K. Ta-

- keda, T. Kanaya and K. Kaji, *J. Chem. Phys.*, **106**, (1997) p.2997.
- 7) M. A. Ramos, L. Gil, A. Bringer and U. Buchenau, *Phys. Stat. Sol. (a)* **135**, (1993) p.477.
- 8) E. Mayer and A. Hallbrucker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1989) p.749.
- 9) A. Hallbrucker and E. Mayer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1* **86**, (1990) p.3785.
- 10) A. Hallbrucker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, **90**, (1990) p.293.
- 11) H. Nakayama, H. Omi, T. Eguchi, D. D. Klug, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe and J. A. Ripmeester, *The High Pressure Science and Technology* **12**, (2002) p.10.
- 12) O. Yamamuro, T. Matsuo, I. Tsukushi and N. Onoda-Yamamuro, *Can. J. Phys.* **81**, (2003) p.107.
- 13) O. Yamamuro, K. Harabe, T. Matsuo, K. Takeda, I. Tsukushi and T. Kanaya, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, (2000) p.5143.
- 14) Y. Madokoro, O. Yamamuro, H. Yamasaki, I. Tsukushi, T. Kamiyama and S. Ikeda, *J. Chem. Phys.* **116**, (2002) p.5673.
- 15) O. Yamamuro, K. Takeda, I. Tsukushi and T. Matsuo, *Physica B* **311**, (2002) p.84.

(2005年12月28日 改訂受付)

## Structure and dynamics of amorphous ice and clathrate hydrates

Osamu Yamamuro  
The University of Tokyo

abstract:

Amorphous ice and clathrate hydrates of Xe and SF<sub>6</sub> were prepared using our homemade cryostat for vapor-deposited samples. Neutron diffraction, small-angle scattering, and inelastic scattering measurements of the prepared samples revealed a cage-like local structure in amorphous clathrate hydrates, structural relaxation far below  $T_g$ , accompanying structural ordering around the second nearest neighbors, and density homogenization of a 30 Å order. The present experiments also clarified the relationship between low-energy excitation (boson peak) and the ordering of the hydrogen-bonded systems.

## 山室 修

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

東京大学 物性研究所 附属中性子科学研究施設

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

e-mail: [yamamuro@issp.u-tokyo.ac.jp](mailto:yamamuro@issp.u-tokyo.ac.jp)