

特集 —— 高圧惑星物質科学 ——

気体圧力下および真空下での クラスレートハイドレート生成と 分子ダイナミクス

Formation and Molecular Dynamics of Clathrate Hydrates under
Gas-Pressure and Vacuum

山室 修*

Osamu YAMAMURO*

菊地 龍弥

Tatsuya KIKUCHI

In this article, we review our recent neutron diffraction and quasi- and inelastic neutron scattering works on the following two water systems related to clathrate hydrates. The first one is the aqueous solutions prepared by applying high pressure of non-polar guest gas molecules. The second one is the amorphous solids prepared by depositing mixed gases of water and guest molecules on a cold substrate (10 K) under high vacuum. In the first system, the diffusion of water molecules became excessively slower below the formation temperature of gas hydrates and it depends on the amounts of solved guest molecules and formed hydrate crystals. In the second system, the intensity of low-energy excitation was reduced by increasing the hydrophobic interaction between the water and guest molecules. As increasing the temperature of the amorphous solids, the local cage structure grew up above the glass transition temperature (*ca.* 130 K) and finally hydrate crystals formed at 165 K. All of the above results indicate that the local structural fluctuation of hydrate cage occurs in the liquid or amorphous states in advance of the crystallization of clathrate hydrates.

[*gas hydrate, gas pressure, amorphous solid, hydrophobic interaction, neutron scattering*]

1. はじめに

中性子散乱実験を専門としてやっている、「他の実験手段と比べて中性子の圧倒的な利点はなんですか?」とよく質問される。中性子散乱実験は特別な施設と装置がないとできないし、そのために莫大な費用を要するので、「そこまでしてなぜ中性子なのか?」と問われるのは当然であると思う。この質問に対して、多くの場合「中性子は水素などの軽元素がよく見えること」、「中性子は非常に物質の透過力が高いこと」と答えるようにしている(相手が固体物理研究者の場合は、「中性子はスピンの見えること」、「動的構造因子 $S(Q, \omega)$ を広い領域で得られること」と答える)。今回の解説で扱う「クラスレートハイドレート」と「圧力下実験」は、どちら

も中性子の特長を最大限に用いた研究である。その理由については第2節および3節で詳しく述べたい。

クラスレートハイドレート(包接水和物)は、水分子が作るホスト格子の隙間(ケージ)に疎水性相互作用により様々なゲスト分子が入り込んだ包接化合物の総称である。ゲストが気体分子のものは単にガスハイドレートと呼ばれることが多い。最も代表的なガスハイドレートはメタンハイドレートである。メタンハイドレートは日本近海の海底に多量に埋蔵されており、未来のエネルギー資源として注目を集めている。それ以外にも、二酸化炭素の海底固定、天然ガス輸送、蓄冷材など多くのハイドレートをを用いた応用が考えられている。また、今回の特集のテーマになったように、最近、メタンや水素のハイドレートが地球外惑星や衛星に存在することが指摘

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5 東京大学物性研究所

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581

* Electronic address: yamamuro@issp.u-tokyo.ac.jp

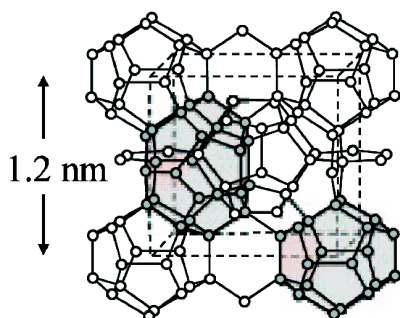


Fig. 1. (Color online) Crystal structure of the type I clathrate hydrate. Dashed lines represent the edges of the unit cell. A 14-hedral cage and a 12-hedral cage are shown by shade. This figure is provided by Prof. T. Uchida (Hokkaido Univ.).

されており、惑星科学分野でも大きな話題になっている。しかし、以上のような応用的興味だけでなく、水の多形の一つとして、あるいは疎水性水和のモデル物質としての興味から、クラスレートハイドレートは古くから重要な基礎研究の対象であった。

クラスレートハイドレートの結晶構造は現在知られているだけで4種類あるが、常圧下でほとんどのゲスト分子を包接するのは、I型およびII型と呼ばれる構造である。Fig. 1にI型ハイドレートの単位格子（空間群 $Pm\bar{3}n$ ，格子定数 $a = 1.2$ nm）を示す。単位胞は46個の水分子が作る6個の14面体ケージと2個の12面体ケージから構成されている。従って、両方のケージにゲスト分子(M)が包接される場合は組成が $M \cdot 5.75H_2O$ ，サイズが大きい14面体ケージのみに包接される場合は組成が $M \cdot 7.66H_2O$ となる。一方、II型ハイドレート（空間群 $Fd\bar{3}m$ ，格子定数 $a = 1.7$ nm）は136個の水分子，8個の16面体ケージ，16個の12面体ケージから構成されている。従って、両ケージ包接の場合は $M \cdot 5.67H_2O$ ，大ケージ包接の場合は $M \cdot 17H_2O$ となる。I型またはII型のどちらの構造をとるかは主に分子サイズによって決まる。より詳細なクラスレートハイドレートの構造や物性については、幾つかの解説[1-5]が出版されているので、そちらを参照されたい。

これまでのクラスレートハイドレートの基礎研究はその生成条件を決めるための熱力学的研究，あるいは生成したクラスレートハイドレートの固体物性の研究が中心であったが、最近はハイドレートの生成過程自身に興味をもたれてきた。我々は、これまでの水やクラスレートハイドレートの物性研究[6]

をベースに、現在はガスハイドレート生成の研究を中性子散乱法により行っている。本研究で行ったハイドレートの生成法は、水に100 MPa程度までのゲスト気体圧をかけ冷却する方法とゲストと水蒸気の混合気体を高真空中で10 K程度の基板に蒸着する方法である。本稿では、最初にこれらの実験手法と測定に用いた中性子散乱分光器を簡単に説明し、その後に、幾つかの研究成果を紹介したい。筆者は最近、表面科学誌にクラスレートハイドレートの特集記事を執筆しており[7]，今回の解説はそれと一部重複している。記事全体としてのまとまりを優先したためそうしたが、本解説では表面科学誌には掲載していない非弾性散乱実験（第6節）に力点をおいており、第4節や第5節でもごく最近測定したXeハイドレートの系を加えることによって、より明確な議論を行っている。どうかご了承願いたい。

2. 高分解能パルス冷中性子散乱分光器

一般に水分子の研究には中性子散乱法が非常に有効である。それは、回折実験においては重水素原子の可干渉性散乱断面積（5.59 barn）が他の原子と同程度に大きい（例えば、C原子は5.56 barn，O原子は4.23 barn），非弾性散乱実験においては水素原子の非干渉性散乱断面積（80.3 barn）が他の原子より圧倒的に大きい（C原子やO原子はほぼ0）ためである。また、水素原子の散乱長が負（ -3.74 fm），重水素原子の散乱長が正（ 6.67 fm）であることを利用して、散乱に自由にコントラストをつけることも可能である。中性子散乱実験に関する教科書は多数あるが（ほとんどが洋書だが），残念ながら名著と言われる書でもすぐに絶版になることが多い。現在容易に手に入るものを幾つか挙げておく[8-10]。

今回紹介する研究で主に用いたのは、東京大学物性研究所が所有する高分解能パルス冷中性子散乱分光器 AGNES（Angle-focusing Neutron Spectrometer）である（Fig. 2に外観の写真を示す）[11,12]。この装置は日本原子力研究開発機構（JAEA）の研究用原子炉 JRR-3 のガイドホールに設置されている。装置責任者である筆者のグループが使用するだけでなく、年間170日程度が全国共同利用に供されている（共同利用については物性研ホームページを参照）。AGNESはFig. 3の模式図に示されるように、フェルミチョッパーを用いた飛行時間型の非弾

性散乱分光器である。まず、中性子導管からの冷中性子 (20 K に減速されている) を 5 連のピロティックグラファイトの (002) 面を用いて単色化する。モノクロメーターと装置全体を回転させることにより、2 種類の取り出し角度 ($2\theta_{\text{M}} = 78^\circ$ および 110°) を選択できる。対応する中性子の波長は $4.22\text{ \AA}$ (4.58 meV) と $5.50\text{ \AA}$ (2.71 meV) となる。この単色化された中性子が約 1 m のコリメータパスを通り、2 連のフェルミチョッパーによりパルス化される。このパルス中性子は試料により散乱され、コリメーターとアルゴン気体で満たされた飛行槽を通過し、試料から 1.8 m 離れた検出器群 (328 本) により観測される。散乱角 2θ の範囲は 10° から 130° である (対応する散乱ベクトル Q の値は 0.15 から $2.7\text{ \AA}^{-1}$)。試料に入射する中性子の運動量と中性子の飛行距離は固定されているので、パルス化された

中性子の飛行時間を測定することで散乱された中性子の運動量を決定できる (飛行時間法)。このようにして、エネルギー遷移 E と運動量遷移 Q の関数として観測された中性子強度 $I(Q, E)$ は、最終的に動的構造因子 $S(Q, E)$ に変換することができる。

今回紹介する研究では、主に $4.22\text{ \AA}$ の波長 (エネルギー分解能 $120\text{ }\mu\text{eV}$) を用いて準弾性散乱を観測した。準弾性散乱とは弾性散乱ピークのプロードニングで、線幅の解析から中性子を散乱する原子の拡散過程を直接知ることができる。今回の実験の場合は、 H 原子 1 ps から 100 ps 程度の時間スケールの拡散運動を観測することになる。この時間スケールはちょうど水の拡散運動の室温付近の時間スケールと一致している。

3. 中性子散乱用気体高压システム

我々は、最近 AGNES 分光器に対応する気体高压下実験設備を立ち上げた。Fig. 4 はその概略を示すブロック図である。標準的に用いるトップローディング型クライオスタット (温度範囲は $7\sim 470\text{ K}$) に高压用センタースティックと試料容器を設置し、そのセンタースティックを分光器遮蔽体の外部に設置した圧縮機ユニットに接続する。圧縮機にはハイドロバック社製の C30-0.5-2CX を用いており、最高圧力は 200 MPa である。圧縮機ユニットには、バルブ、圧力計、破裂板、背圧弁などの一般的な気体高压設備以外に、 250 cc のリザーバータンクが設置されており、試料容器温度が変化しても圧力があまり変化しないように工夫されている。メタンなどの可燃性気体を含め、ステンレスやアルミニウムを

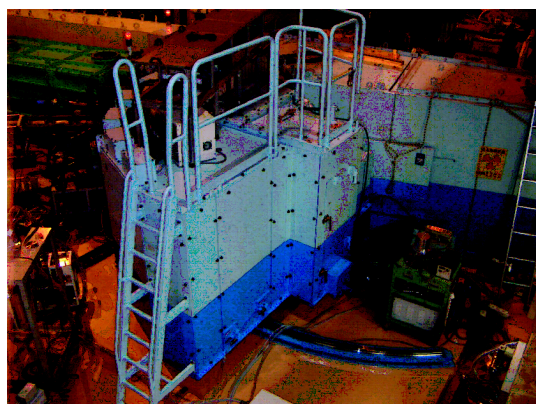


Fig. 2. (Color online) Overview of AGNES spectrometer in the guide hall of JRR-3 (JAEA).

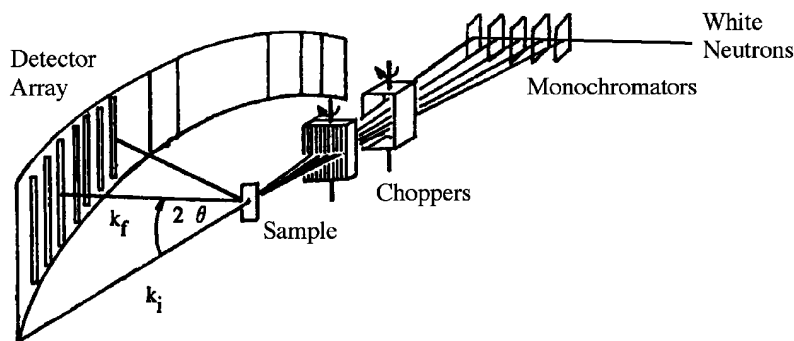


Fig. 3. Schematic structure of AGNES spectrometer showing the time/angle focusing method and the time-of-flight method.

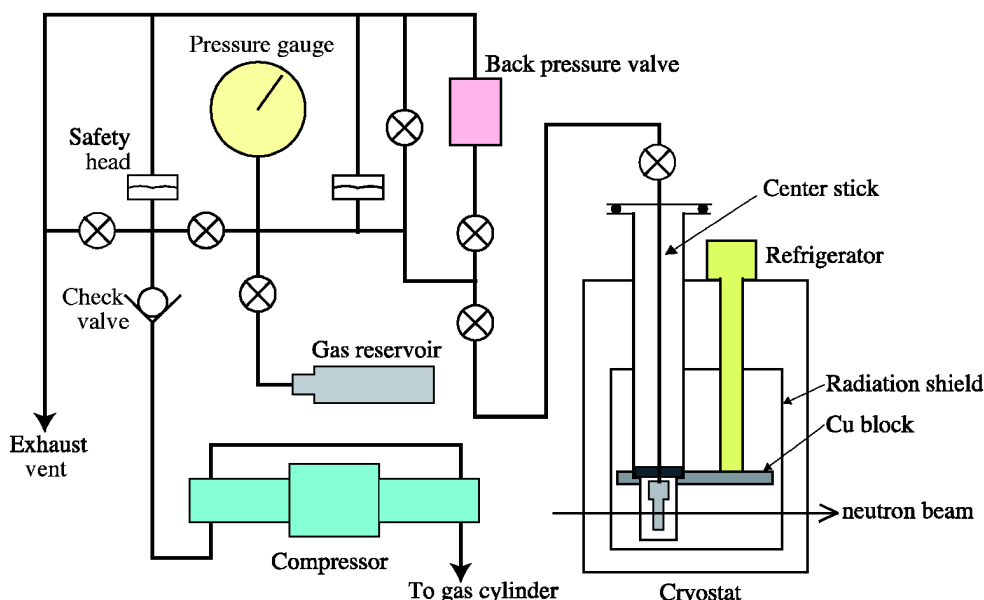


Fig. 4. (Color online) Block diagram of the gas high pressure system of AGNES spectrometer.

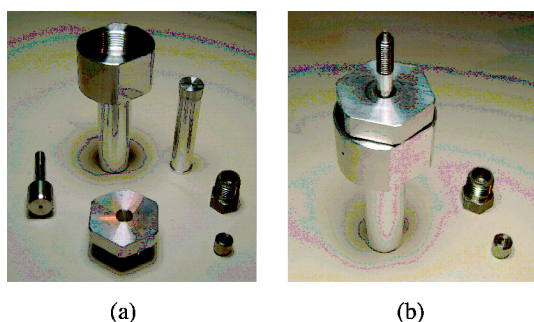


Fig. 5. (Color online) Photographs of the gas high pressure cell for inelastic/quasielastic neutron scattering; (a) before assembling, (b) after assembling.

腐食しない任意の気体を用いることが可能である。通常の高圧下実験では、中性子散乱断面積が小さいアルゴン気体（全散乱断面積は 0.683 barn）を圧媒体に用いる。

Fig. 5 は中性子非弾性散乱用の試料容器の写真である。材質は機械的強度に優れかつ中性子非干渉性散乱断面積が小さいアルミ合金（A7075）である。圧力シールにはパッキング材を用いず、コーン状のプラグをグランドナットで試料容器本体のテーパ部分に押しつける方式を用いている。試料スペースは、100 MPa 用セルでは直径 14 mm、高さ 55 mm

（体積 8.4 cc）、200 MPa 用セルでは直径 9 mm、高さ 55 mm（体積 3.5 cc）である（試料容器の外径はどちらも 19.6 mm）。散乱断面積の大きな試料の場合は、多重散乱を減らすためアルミニウム製の棒を試料スペースに挿入する。水の場合は試料厚みを 0.5 mm 程度に調整する。もちろん、常圧下の測定に比べると試料容器からの散乱が大きくなるし（弾性散乱強度で全体の 50% 程度）、圧媒体からの散乱も問題になるが、それらの大部分は空の試料容器や圧媒体のみを測定することで取り除くことが可能である。このようなことが可能なのは、中性子の透過率、特にしばしば試料容器の材質に用いられるアルミニウムの透過性が極めて高いためである。このように、ちょっと意外に感じられるが、中性子散乱法は元々圧力下実験などのような特殊環境実験に非常に適した手法なのである。

4. 高圧下における気体ゲスト水溶液のダイナミクス

構造が単純で無極性の分子が溶け込んだ水溶液の研究は、単にハイドレート生成の興味からだけでなく、疎水性水和の基礎的問題として常に重要であった。しかし、そのような分子は全て気体であり、かつ水に対する溶解度が低いことから、実際の実験は非常に難しい。そのため、これまでの疎水性水和の

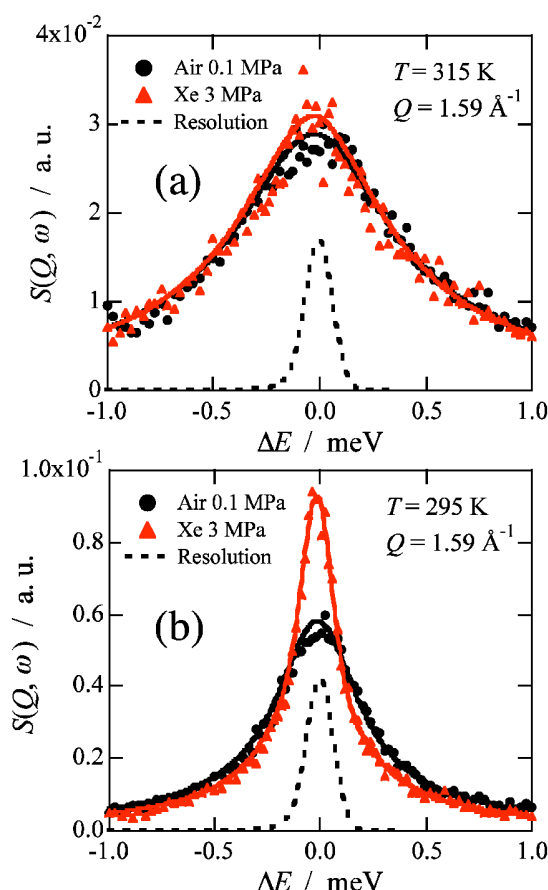


Fig. 6. (Color online) Dynamic structure factors of H_2O under atmospheric pressure and 3 MPa of Xe gas measured at (a) 315 K and (b) 295 K. The average Q value was $1.59 \text{ \AA}^{-1}$. Dashed curves represent the resolution function of AGNES spectrometer.

研究はt-ブタノールのように疎水基と親水基の両方をもつアルコール類で行われてきたが、その構造の複雑さ故、クラスレートハイドレートのケージ構造ができているのか、あるいはミセル的なマイクロ相分離構造ができているのか、未だ明確な答えが得られていない。我々は最近、前述の気体高压システムを用い、単純分子の水溶液の研究を始めた。この装置を用いれば、高压下で強引にゲスト分子を水に溶け込ませた気体水溶液系の中性子散乱実験を *in situ*で行うことができる。現在までに、Ar, Xe, N_2 , CO_2 をゲスト分子とする系を測定した。実験した最高圧力で溶解しているゲスト分子の量は、水に対するモル比で2%程度である。以上のような系の中性子準弾性散乱の測定を、溶液状態から部分的

にハイドレート結晶ができるまで、試料を冷却する方向で行った。

Fig. 6 に準弾性散乱スペクトルの一例として、Xe 水溶液 (3 MPa) と H_2O のデータを示す。(a) は未だハイドレート生成が起こらない 315 K のデータ、(b) はハイドレート生成が始まっている 295 K のデータである。(a) では両プロットデータに差はほとんどなく、準弾性散乱のみが観測されている。破線で示した装置関数 (分解能関数) と比べると、ピークがブロードになっている様子がよくわかる。一方 (b) では、準弾性散乱とともに、分解能関数と同じ鋭さをもつ弾性散乱ピークが観測されている。これは生成したハイドレート結晶からの散乱である。また、両プロットにおける準弾性散乱部分を比べると、明らかに Xe 水溶液の方がシャープになっており、このデータだけでも Xe 水溶液の方が水分子の運動が遅いことが分かる。このようなスペクトルを各試料、各温度、各散乱ベクトルについて測定した。

解析には、水分子の拡散の解析法として一般的である、Teixeira の方法 [13,14] を使用した。水による中性子の動的構造因子 $S(Q, \omega)$ は次式のように、並進成分 $T(Q, \omega)$ と回転成分 $R(Q, \omega)$ のコンボリューションで表せる。

$$S(Q, \omega) = \exp\left(-\frac{Q^2 \langle u^2 \rangle}{3}\right) T(Q, \omega) \otimes R(Q, \omega) \quad (1)$$

この式の最初の係数は Debye-Waller 因子である。並進成分は次のローレンツ関数で表せる。

$$T(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_s(Q)}{[\omega^2 + \Gamma_s(Q)^2]} \quad (2)$$

ここで $\Gamma_s(Q)$ はこの関数の半値半幅である。一方、回転成分は次式のように表せる。

$$R(Q, \omega) = j_0^2(Qa) \delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) j_l^2(Qa) \times \frac{l(l+1)D_r}{\omega^2 + [l(l+1)D_r]^2} \quad (3)$$

ここで $j_l(Qa)$ はベッセル関数、 a は分子内の O-H 距離、 D_r は回転拡散係数である。回転緩和時間 τ_1 とは $\tau_1 = 1/(6D_r)$ の関係にある。Fig. 6 にある曲線は (1)–(3) 式でフィットした結果である。ただし、今回の高压下の実験は比較的厚め (0.5 mm) の試

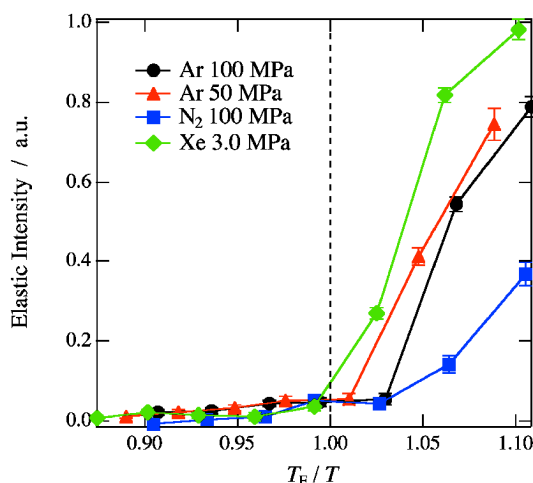


Fig. 7. (Color online) Elastic intensities as a function of T_F/T in the aqueous solutions of the several gases at high pressures.

料を用いたため、多重散乱の補正を行っている。また、クラスレートハイドレートが生成する温度以下では、ハイドレート結晶からの弾性散乱項（デルタ関数）とローレンツ関数の足し合わせでフィッティングを行った。

水分子の並進運動は跳躍拡散モデルで表現されることが多い。跳躍拡散モデルとは、ある位置で τ_0 秒振動し、次に距離 L ジャンプし、また τ_0 秒振動するというくり返しを表すモデルである。このモデルでは、並進運動の線幅 $\Gamma_s(Q)$ は近似的に次式で得られる。

$$\Gamma_s(Q) = \frac{DQ^2}{1 + DQ^2\tau_0} \quad (4)$$

ここで D は自己拡散係数、 τ_0 は平均滞在時間である。ジャンプ距離 L は $L = (6D\tau_0)^{1/2}$ で得られる。各試料、各温度で得られた $\Gamma_s(Q)$ を(4)式でフィッティングした。

Fig. 7 は弾性散乱強度の温度依存性である。横軸は温度の逆数をその圧力でのハイドレート生成温度 (T_F) で規格化した量である。この図からハイドレート生成温度から温度を下げるに従ってハイドレート結晶がどんどん生成することが分かる。Fig. 8 は水分子の自己拡散係数のアレニウスプロットである。バルク水と比べて、ゲスト分子が溶解した水では拡散係数が小さくなっており、その傾向は低温になるほど顕著になった。この影響が圧力の効

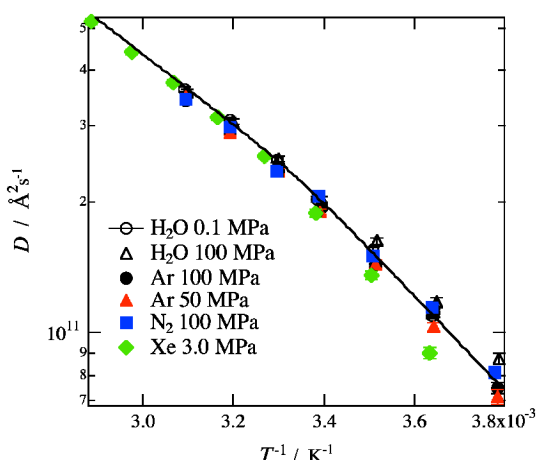


Fig. 8. (Color online) Arrhenius plot for the diffusion coefficients of water molecules in the aqueous solutions of the several gases under high pressures.

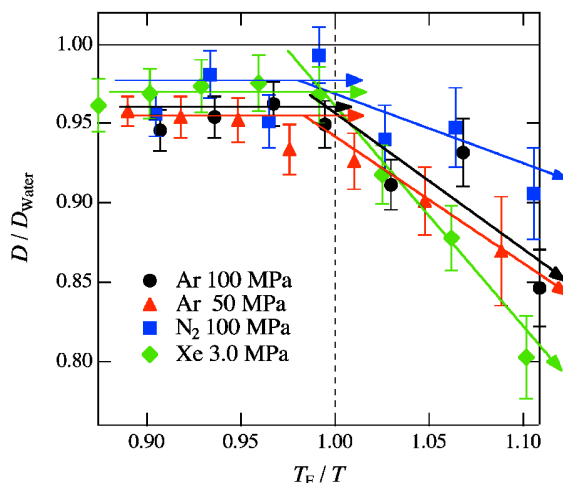


Fig. 9. (Color online) Diffusion coefficients of water molecules in the aqueous solutions of the several gases. They are normalized by the values of bulk water and plotted as a function of T_F/T .

果自身によるものでないことを確かめるため、バルク水に 100 MPa をかけた実験も行ったが（図中の Δ ），水素結合構造の破壊により拡散係数はむしろ増加している。Fig. 9 は横軸を Fig. 7 と同じく温度の逆数を T_F で規格化した量、縦軸を拡散係数を純水の拡散係数 (D_{Water}) で規格化した量にとったプロットである。このプロットからいくつかのことが読み取れる。まずは、全ての気体の系で、 T_F 付近から拡散係数が下に折れ曲がり、低温になるほど水

の拡散係数より小さくなることである。また。Fig. 7 と見比べると、多くのハイドレート結晶が生成している系ほど拡散係数の減少の度合いも大きいことが分かる。これらの結果は、ハイドレート結晶が生成する前の溶液中でもケージ様の局所構造が生成しており、それが拡散速度を減少させていること、さらにはそのような局所構造形成がすでに結晶化したハイドレート結晶の界面付近でより進むことを示唆している。

5. アモルファス状態のクラスレートハイドレートの構造

上記の高圧下の実験でも、気体分子の溶解度はクラスレートハイドレートの理想組成のモル分率（I 型で 14.8%，II 型では 5.56%）に比べるとかなり小さい。そこで我々はより多くの気体分子を溶解した系を作るため、水蒸気とゲスト分子の混合気体を低温基板に蒸着してアモルファス固体を作成した [15]。このようにしてできた系は、水と気体ゲスト分子が相分離する前に凍りついてしまうので、理想組成のゲスト水溶液のガラス状態と見なすことができる。実験には、これまでアモルファス水の生成などで用いてきた蒸着試料用中性子散乱クライオスタット [16,17] を用いた。このクライオスタットは約 7 K で蒸着を行い、*in situ* で中性子散乱の測定が可能な装置である。極低温・高真空の宇宙ではしばしばこの装置と同じ環境が実現されており、実際に暗黒星雲にアモルファス水が存在することが指摘されている。そのような観点で以下のような実験を行うのも興味深いであろう（今回の筆者の興味は異なっていたが）。

我々はまず、試料がアモルファス状態であることを確かめるため、3 種類のゲスト分子（Xe, Ar, CD₄）と D₂O の混合気体を 10 K で蒸着した試料の中性子回折測定を行った [18]。実験には、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）を用いた。Fig. 10 は、測定された動的構造因子をフーリエ変換して得た動径分布関数である。アモルファス氷と比べてゲスト分子が 12 面体ケージに入ったときのゲストと壁の距離である 3~4 Å 付近の相関が増大している。このことから、D₂O とゲスト分子は微視的に見ても相分離状態にあるのではなく、ゲスト分子の周りには D₂O 分子がケージ状の構造を作っていることが

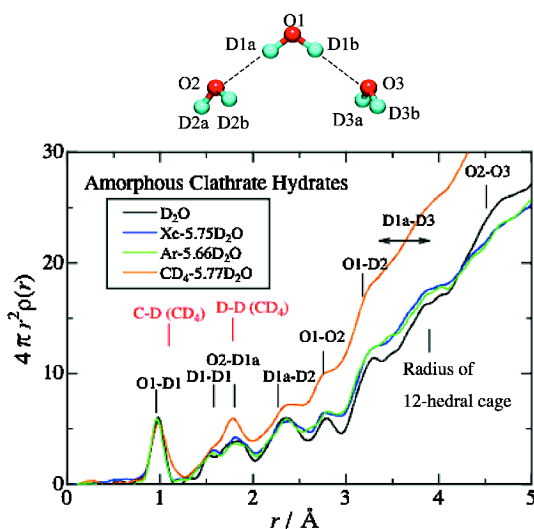


Fig. 10. (Color online) Radial distribution functions of vapor-deposited amorphous solids of several deuterated clathrate hydrates and water.

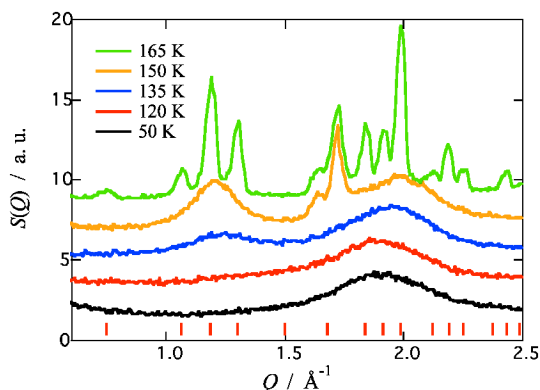


Fig. 11. (Color online) Structure factors of the amorphous Xe·17D₂O annealed at 50, 120, 135, 150 and 165 K (from bottom to top). Each curve is shifted by 2 units for the sake of clarity. The peak positions for the type I clathrate hydrate are shown by the tick marks.

明らかになった。

以上のようなアモルファスクラスレートハイドレートと呼ぶべき物質の温度を上げていったとき何が起こるかは興味深い。相分離が起こり、水とゲスト分子が別々に結晶化するか、あるいはクラスレートハイドレートに結晶化するかが興味である。Fig. 11 は東北大金研が JRR-3 に所有している HERMES と呼ばれる中性子粉末回折装置で測定した Xe·5.75D₂O のアモルファス固体の中性子回折

データである。 $Q=0.2\text{--}7\text{ \AA}^{-1}$ の範囲のデータを測定しているが、ここでは最も多くの情報を含む比較的低 Q のデータをプロットした。まず注目すべきは、50 Kのデータを見ると明らかなように、 $S(Q)$ には $1.9\text{ \AA}^{-1}$ 付近のハローピークが観測されるだけで、試料は完全にアモルファス化している。アモルファス氷のガラス転移は130–140 Kとされているが、これより低い温度である50 Kと120 Kでは $S(Q)$ の変化はほとんど見られない。これをガラス転移温度付近である135 Kに昇温すると、 $1.2\text{ \AA}^{-1}$ 付近にブロードなピークが現れ、150 Kでは明らかなピークに成長した。このピークは実空間にすると $5.2\text{ \AA}$ 程度の距離の相関に対応しており、局所的なケージ生成が進み、ケージ間相関が増加してきたためと推察される。温度をさらに165 Kまで上げると、今度はシャープなブラッグピークが出現した。ピーク位置は縦線で示したI型ハイドレートのブラッグピーク位置とほぼ一致している。以上のように、アモルファス固体(Xeの水溶液ガラスと見なせる)から、昇温とともに、まず局所的なケージ構造形成が起こり、その後にI型ハイドレート結晶が生成することが明らかになった。

6. アモルファス状態のクラスレートハイドレートの低エネルギー励起

一般に10 meV以下程度の非弾性散乱は、低エネルギー励起と呼ばれ、本質的にはフォノンモードの状態密度に対応している。ガラスの場合は、ブロードな励起ピークが、物質に依らずだいたい2–5 meV程度に現れ、その強度の温度変化がボーズ因子で規格化されることから、「ボゾンピーク」と呼ばれる。このボゾンピークの起源は、ガラス特有の構造の乱れと局所的なポテンシャルの非調和性に関係すると言われているが、未だその全貌は解明されていない。ガラス転移の起源とともに不規則系物理学で残された大問題の一つである。

我々は過去にアモルファス氷について、ボゾンピークの起源が水素結合密度に関係することを明らかにしたが[16]、これをゲスト分子が溶け込んだアモルファスクラスレートハイドレートについて調べることは興味深い。Fig. 12はKENSの非弾性散乱分光器LAM-Dで測定したXe, SF₆, CD₄のアモルファス氷和水物の動的構造因子である[15,18]。比較のためアモルファス氷のデータも一緒にプロットし

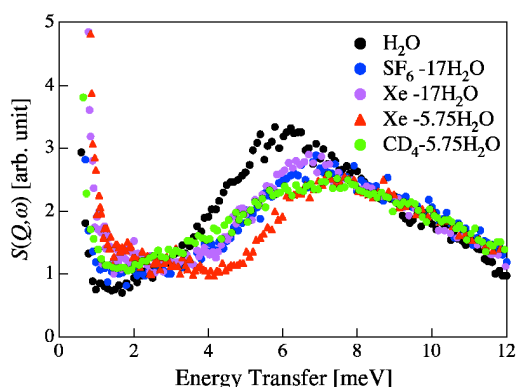


Fig. 12. (Color online) Dynamic structure factors of vapor-deposited amorphous solids of several clathrate hydrates and water.

である[16]。また、Xe水和物に関してはI型組成(Xe-5.75H₂O)とII型組成(Xe-17H₂O)の両方についてのデータである。散乱強度のほとんどはH原子からの非干渉性散乱であるので、Fig. 12のデータは本質的にフォノンの状態密度を表していると考えて良い。縦軸は弾性散乱強度で規格化してあるので、水分子1個あたりの状態密度と言える量である。アモルファス氷で見られた6 meV以下の低エネルギー励起強度はゲスト分子を加えると減少することが見いだされた。また、Xe-5.75H₂OとXe-17H₂Oのデータを比べると、明らかにXe-5.75H₂Oの方が強度が減少している。一般に、ある物質に不純物を入れたとき(今回はアモルファス氷にゲスト分子)、構造(結合)が壊れ柔らかくなるため、低エネルギー励起強度が増加するのが普通である。今回の場合は明らかに逆になっており、それ自身が非常に興味深い。我々はこの結果を、ゲスト分子の導入により局所ケージ構造(疎水性水和構造)の形成および水素結合の強化がもたらされ、その結果として低エネルギー励起(ボゾンピーク)の強度を減少させたと考えている。

7. おわりに

クラスレートハイドレートの生成過程において液体状態でハイドレートケージ状の構造揺らぎが生じることが多くの研究者が予想してきたが、その存在を実験で直接示した例はこれまで存在しなかった。その理由は、ケージ状構造があまり明確なものではなく、その寿命も短いことに加え、容易に実験でき

る水溶液系ではゲスト分子が複雑すぎることにあったと思う。我々の水溶液系の研究では、水分子の拡散運動を様々なゲスト分子の系で観測することで、ケージ状構造の存在を間接的に示すことに成功した。また、アモルファス状態のクラスレートハイドレートを使うことで、構造の側面からもケージ状の構造揺らぎについてかなり明確な結論を得ることができた。さらに、非弾性散乱測定から得られた低エネルギー励起のデータと局所ケージ状構造を関連づけることができた。以上のような研究が成功したのは、この解説の最初に述べたように中性子の特長を最大限に引き出すことができたからである。2008年5月にJ-PARCと呼ばれる大強度のパルス中性子源が動き始めたが、この施設の分光器を使えば、今までの100倍オーダーの中性子強度の増加、10–100倍のエネルギー分解能の向上が得られるはずである。特に大強度を必要とする高圧力分野では、八木健彦氏（東大物性研）と鍵裕之氏（東大院理）が中心となって、高圧力下の中性子粉末回折装置の建設を進めているが、その装置が完成すれば、これまでは強度や分解能の問題から不可能であった実験が次々に可能になり、クラスレートハイドレートの研究でも新しい局面が得られると大いに期待している。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、松尾隆祐名誉教授（阪大院理）、山室憲子准教授（東京電機大）、筑紫格准教授（千葉工大）、武田清准教授（鳴教大）、三沢正勝教授（KEK）、伊藤恵司博士（京大炉）、福永俊晴教授（京大炉）、大友季哉教授（KEK）、柴田薫博士（JAEA）および筆者が指導した学生達との共同研究によるものである。この場を借りて、これらの方々に心から御礼申し上げます。

参考文献

[1] D.W. Davidson: in *Water: A Comprehensive*

- Treatise*, ed. F. Franks (Plenum, New York, 1973), Vol. 2, pp. 115–234.
- [2] G.A. Jeffrey: *Inclusion Compounds*, eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol (Academic Press, London, 1984), Vol. 1, pp. 135–190.
- [3] O. Yamamuro, H. Suga: *J. Therm. Anal.*, **35**, 2025 (1989).
- [4] H₂O が拓く化学フロンティア—氷と水とクラスレートハイドレート, 低温科学, **64** (北海道大学低温科学研究所, 札幌, 2005).
- [5] 特集“氷物性と新しい物質科学”, 遊星人 (日本惑星科学会誌), **16**, 1 (2007).
- [6] O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga, W.I.F. David, R.M. Ibberson, A.J. Leadbetter: *Physica B*, **213&214**, 405 (1995) and references therein.
- [7] 山室修, 菊地龍弥: 表面科学, **30**, 168 (2009).
- [8] S.W. Lovesey: *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter* (Oxford Press, Oxford, 1984), Vol. 1 & 2.
- [9] G.L. Squire: *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* (Dover, New York, 1997).
- [10] B.T.M. Wills, C.J. Carlile: *Experimental Neutron Scattering* (Oxford Press, Oxford, 2009).
- [11] T. Kajitani, K. Shibata, S. Ikeda, M. Kohgi, H. Yoshizawa, K. Nemoto, K. Suzuki: *Physica B*, **213&214**, 872 (1995).
- [12] 山室修, 稲村泰弘: 波紋, **17**, 85 (2007).
- [13] J. Teixeira, M.-C. Bellissent-Funel, S. H. Chen, A.J. Dianoux: *Phys. Rev. A*, **31**, 1913 (1985).
- [14] J. Teixeira, M.-C. Bellissent-Funel: *J. Phys.: Cond. Matter*, **2**, SA-105 (1990).
- [15] O. Yamamuro, T. Matsuo, I. Tsukushi, N. Onoda-Yamamuro: *Can. J. Phys.*, **81**, 107 (2003).
- [16] O. Yamamuro, Y. Madokoro, H. Yamasaki, T. Matsuo, I. Tsukushi, K. Takeda: *J. Chem. Phys.*, **115**, 9808 (2001).
- [17] O. Yamamuro, T. Matsuo, N. Onoda-Yamamuro, K. Takeda, H. Munemura, S. Tanaka, M. Misawa: *Europhys. Lett.*, **63**, 368 (2003).
- [18] 菊地龍弥: 東京大学大学院理学系研究科修士論文 (2007).

[2009年5月7日受付, 2009年6月13日受理]
© 2009 日本高圧力学会