

1Ep03

蒸着アモルファス氷の構造と状態密度に及ぼす不純物効果

(阪大院理・東電大理工^A・千葉工大自然^B・高工機構^C) ○山室 修・田中 伸樹・
松尾 隆祐・山室 憲子^A・筑紫 格^B・大友 季哉^C

【序】 アモルファス氷（水のガラス）は 1935 年に Burton と Oliver によって発見されて以来、多くの物理学者・化学者の注目を集めてきた。我々は数年前から、蒸着法で作成したアモルファス氷の中性子全散乱・小角散乱・非弾性散乱の実験を行っている。これまでに、アモルファス氷はガラス転移温度（135 K）よりはるかに低温（70 K 付近）から構造緩和を起こし、それに伴って体積の膨張、水素結合系の秩序化、低エネルギー励起強度の減少が連続的に起こることを見いだしている [1]。今回の研究の狙いは、構造緩和より大規模に水素結合構造を変化させることが期待できる不純物の添加により、状態密度がどのように変化するかを調べ、低エネルギー励起の起源を明らかにすることである。不純物には、全く性質の異なるメタノール (CD_3OH) と六フッ化硫黄 (SF_6) を選んだ。メタノールは分子内の酸素原子が水の酸素原子と置換するため水素結合構造を部分的に破壊するが、 SF_6 はクラスレート水和物と同様の疎水性水和効果（局所的なケージ構造の形成）により水素結合形成を促進することを期待できる。

【実験】 実験には我々が中性子散乱実験用に開発した蒸着試料用クライオスタット [1, 2] を用いた。試料は約 8 K に冷却した基板に水蒸気と不純物の混合気体を蒸着することで作成した [3]。蒸着速度は 0.01 mm h^{-1} 程度、最終試料厚は 0.15 mm 程度とした。得られた試料に対して、in situ の中性子散乱実験を KEK の小・広角散乱装置 (SWAN) と非弾性散乱装置 (LAM-D) を用いて行った。SWAN の散乱ベクトル範囲は $0.006 < Q < 15 \text{ \AA}^{-1}$, LAM-D のエネルギー範囲は $1 < E < 100 \text{ meV}$ である。なお、SWAN の実験では干渉性弾性散乱を測定するため D_2O を用い、LAM-D の測定では非干渉性非弾性散乱を測定するため H_2O を用いた。 CD_3OH 添加は 2 つの組成 (5% と 10%) について、 SF_6 添加は II 型クラスレート水和物組成 ($\text{SF}_6\text{-}17\text{D}_2\text{O}$, SF_6 5.6% に相当) について行った。測定温度は全て 50 K とした。

【結果】 図 1 に SWAN の中角検出器バンクで測定した中性子回折強度データを示す。これまで、 $\text{SF}_6\text{-}17\text{D}_2\text{O}$ のアモルファス状態（アモルファスクラスレート水和物）の生成を示す構造データは存在しなかったが、図 1 のハローパターンはそれをはっきりと

示している。蒸着したままの試料と T_g より少し低い 120 K でアニールした試料を比べると、アニール試料では小角散乱強度の減少、第1ピーク先の鋭化、第1ピークの低 Q シフトが見られる。この傾向は純粋なアモルファス氷と同様だが (2002 年の要旨集 p. 46 参照)、その程度ははるかに小さく、 SF_6 の添加が構造緩和を起こりにくくしていること (水素結合構造の強化) を示している。150 K でアニールした試料では結晶化が起こっており、鋭いブラッグピークが観測される。

図 2 に 120 K でアニールした各試料の動的構造因子を示す。6 meV 以下の低エネルギー励起強度はメタノールを加えると (水素結合構造を破壊すると) 増加するが、 SF_6 を加えると (水素結合構造を形成すると) むしろ減少していることが分かる。我々はこれまで、アルコールガラス [4] や電解質水溶液ガラス [5, 6] の結果から、水素結合ガラスの低エネルギー励起の起源は水素結合ネットワークにできた欠陥や歪みであるというモデルを提案しているが、今回の不純物添加の結果はモデルの正当性を直接的に支持するものである。

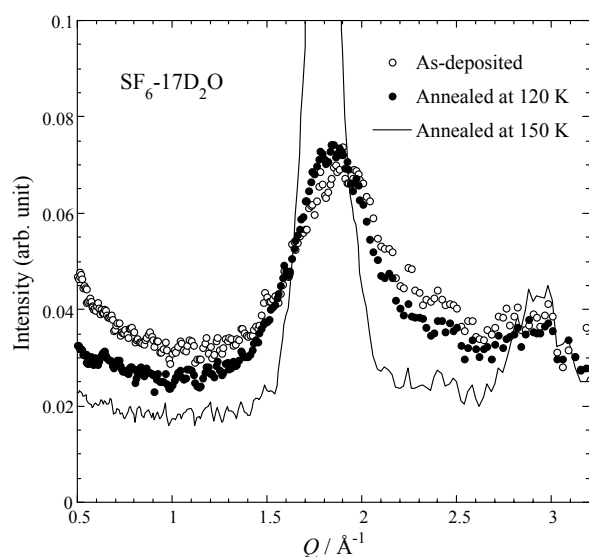


図 1. 蒸着 SF_6 - $^{17}\text{D}_2\text{O}$ の中性子回折データとアニール効果

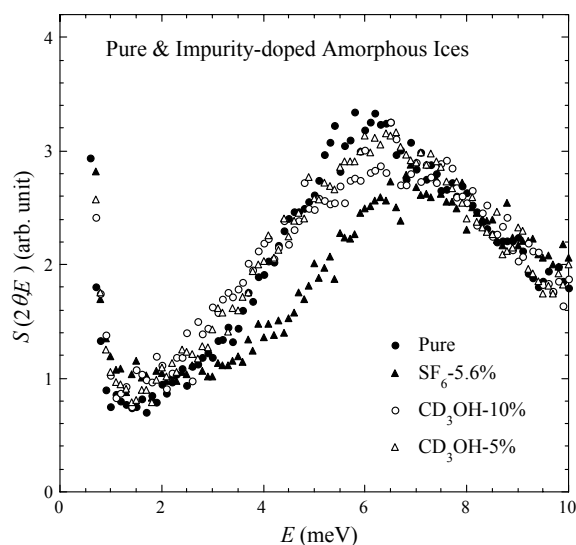


図 2. 蒸着アモルファス氷の中性子非弾性散乱データと不純物効果

【文献】

- [1] O. Yamamuro et al. J. Chem. Phys. 115, 9808 (2001).
- [2] O. Yamamuro et al. Europhys. Lett. 63, 368 (2003).
- [3] O. Yamamuro et al. Can. J. Phys. 81, 107 (2003).
- [4] O. Yamamuro et al. J. Phys.: Condens. Matter 12, 5143 (2000).
- [5] Y. Madokoro et al. J. Chem. Phys. 116, 5673 (2002).
- [6] O. Yamamuro et al. Physica B 311, 84 (2002).