



Title	氷の状態に及ぼす圧力効果
Author(s)	三島, 修
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32230">https://hdl.handle.net/11094/32230</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	三 島 修
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 4 6 3 3 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 24 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 物理系専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	氷の状態に及ぼす圧力効果
論文審査委員	(主査) 教 授 久 米 昭 一 (副査) 教 授 長 谷 田 泰 一 郎    教 授 中 村    伝    助 教 授 松 浦    基 浩 講 師 遠 藤    将 一

## 論 文 内 容 の 要 旨

高圧力下では普通の氷以外に 8 個の高圧多形が知られている。これら多形相互間の安定領域・相平衡には未確認の部分が多い。本研究では先ず氷Ⅶの融解曲線が 150 kbar まで、試料中に挿入されたマンガニン線の電気抵抗の変化から求められた。融解温度は圧力の増加とともに単調に上昇し、150 kbar では 390℃になった。この融解曲線に沿ったエントロピー変化を見積もると、他の通常の物質と異なり、圧力の増加に伴い増大していき約 80 kbar で極大値約 5 R という大きな値をとった。求めた融解曲線からグリユナイゼン定数は比較的小きな値約 0.5 と見積もられた。

次に歪みゲージを用いた高圧低温下での氷Ⅵの熱膨張の測定の結果、10.54 kbar で  $115 \pm 4$  K に熱膨張の異常が見つかった。この温度の前後にわたる体積及びエントロピー変化はそれぞれ  $\sim 0.1 \text{ mm}^3/\text{mol}$ ,  $\sim 0.15$  R と見積もられた。これらの値は低温で氷Ⅵの水素秩序相があること、また大気圧下に凍結された氷の中性子回折実験から暗示されている様な反強誘電相であることを示唆している。実験が昇温過程で行われたことを考慮すると、転移温度は 115 K もしくはそれ以下であろう。

最後に氷Ⅱから氷Ⅵへの転移を確認し、氷Ⅱ—Ⅴ—Ⅵの三重点が  $-60^\circ\text{C}$ , 6 kbar 付近にあることがわかった。

以上の実験から、従来より広い温度圧力領域にわたる氷の相図を作ることができた。

## 論文の審査結果の要旨

氷の高圧相として、すでに8つの多形の存在が知られているが、これら相互の関係あるいはこれらの相を総括した状態図には実験上の困難さのために欠けた部分が少なくない。本論文はマンガニン線の電気性質が圧力により敏感に変化することに着目し、これを探針として広い温度圧力範囲にわたって氷の多形の安定関係を追跡したものである。まず  $400^{\circ}\text{C} \cdot 150 \text{ kbar}$  までの範囲で氷Ⅶの融点を測定し、この相の溶融はサイモンの式によってよく表わされること、溶融にともなうエントロピー変化は  $80 \text{ kbar}$  で  $5 \text{ R}$  という極大値をとること、氷Ⅶのグリユナイゼン定数は  $0.5$  であることを認めた。また  $10.54 \text{ kbar}$  の一定圧力下で、氷Ⅵの熱膨張率を  $4.2 \text{ K}$  から連続的に求め、その結果  $115 \text{ K}$  より低い温度で新たに転移の生ずる可能性を見出した。さらに  $170 \text{ K}$  より室温までの温度範囲にみられる相変化から氷Ⅱ—Ⅴ—Ⅵの共存する三重点が  $213 \text{ K} \cdot 6 \text{ kbar}$  付近にあることを確認した。これらの知見は氷の状態図を完成するに際し大きく寄与するものであって学位論文の価値あるものと認める。