

Title	氷のトピックス
Author(s)	菅, 宏
Citation	大阪大学低温センターだより. 1973, 2, p. 24-25
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9431
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氷のトピックス

理学部 菅 宏

4月に入って気温が急に上昇し、激しい運動のあとなどは、そろそろ氷の恋しくなる季節である。編集委員からこの話題で書けとの御依頼があったのは、多分私が昨年夏カナダのオタワで開かれた「氷の物理と化学に関するシンポジウム」に出席し、未だ生々しい印象をもちつづけているだろうと期待しておられるからであろう。残念乍らこの御期待は見事に外れ、今の私には当時の記憶を呼び戻そうと努力しても、学会で知り会った幾名かの学者の顔よりも、掃途に立ち寄ったカナダロッキー山脈に広がる、神秘的なまでの大氷原の景観のほうが遙かに脳裡深く焼き付けられているのである。雪上車で白い大河の奥深く踏入り、自然の驚異に圧倒されて息をつめる思いで周囲を見渡した時、はじめて雪や氷の研究に一生をかける人の気持ちが少しはわかるような気がしたのである。実際、この会議にも雷の発生と関連して気象学、氷河の流れと関連して氷河学など、種々の分野の人達が参加しており、私は危うく Glaciological Society の入会勧誘に応じる寸前であった。

膨大な研究報告の中からトピックスを選ぶことは至難の業であるが、ここ数年来の研究でやはり大きな話題は氷の高圧相の構造が米国CITのKamb博士一派の精力的研究によって、次々と解明されたことであろう。現在迄にⅡ、Ⅲ、Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ、Ⅸの各高圧相、及び常圧で安定な六方晶、準安定な立方晶氷の各結晶構造が決定されている。なかでもⅦ相は高圧下で $2^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で安定に存在し、その比重も1.57と大きいので“水に沈む熱い氷”などとドラマチックに言われている結晶相である。これらの結晶構造に共通していることは、多少の変化はあっても酸素原子の四面体構造が基本的に保たれていることであって、第2隣接以遠の原子配列の様々なパターンが異なった構造と密度に役割を果たしていることである。とくに面白いのはⅦ、Ⅷ相の結晶構造で、2つの独立な四面体構造が互いに絡み合っており、見方によっては1つのネットワークで形成される包接格子のすき間に他のネットワークに参加する分子が包接されているとも言うことができ、Kamb博士の表現を借りれば自己包接型(self-clathrate)の形を取っていることである。

勿論、ここで構造と言っているのは実は酸素原子の空間配列を指しているものであり、散乱能の小さいプロトンは除外されている。六方晶氷中の水素原子の位置に関しては、有名なBernal, Fowler (1933)の提案したモデルが息が長く、定着したものとなっている。すなわち、各水素原子は酸素-酸素の結合線上に存在して水素結合を形成し、 H_2O という中性分子として存在するというもので、一般にBernal-Fowler ruleと呼ばれている。1936年になるとStout, Giauqueが熱容量測定を行い、六方晶氷が0.82エントロピー単位の残余エントロピーを持つことを見出した。これをPaulingがうけて、Bernal-Fowler則に従う水素原子の配置の可能な数を考えて残余エント

ロピーを巧みに説明することに成功し、水素原子の乱れた構造“half-hydrogen model”を出したことは有名で、のちに Peterson, Levy (1957) が行なった D_2O 結晶の中性子線回折の強度を最も良く再現するものとして広く受け入れられている。しかし、プロトン位置に関して乱れた構造が熱力学第 3 法則に照らして零ケルビンでの安定構造となり得ぬことは明らかであり、秩序構造への相変化を見出す努力が続けられた。

1964年、ミュンヘン工科大学の Riehl 一派が氷結晶の熱分極電流を測定し、これが 100 K でピークを示すと同時にすぐに反転することを見出した。これに相当して誘電率にも極大が現われ、これらの現象がプロトンの秩序化による強誘電的相転移に基づくものと発表して大きな話題を惹き起こした。しかし、すぐにこの解釈は一義的なものではなく、Bjerrum 欠陥やイオン欠陥などの格子不整の束縛された運動の複合効果としても充分説明しうることであるとの反論があり、Onsager (1967) はカロリメータによる直接決定が望ましいことを提唱している。ただし、秩序化を起こすためのプロトンの緩和時間は、このような低温では充分長いことが考えられるから適当量の不純物を導入して格子欠陥を人工的に作り、緩和時間を短くするような工夫が必要であろうことを示唆している。

数年来、筆者らの研究室では非晶質固体及び結晶性固体中の分子運動の凍結現象を手がけていたので、最も単純化された系の 1 つとして六方晶氷におけるプロトン秩序化の問題をとり上げたのは、上記のような情勢から自然の成行きであったと言えよう。ただし、不純物を含んだ系では予想外の事態が起こることを避けて、できる限り純粋化した氷結晶について断熱型カロリメータを用いて追跡を行なった。試料を例えば 97 K に冷却して断熱状態を実現すると、本来ならば温度一定の状態が出現する筈であるが、かなり長時間にわたって発熱現象が続くのが明瞭に観測される。このエンタルピー緩和の緩和時間は 107 K で 1 時間、97 K で 14 時間、89 K で 145 時間と、低温になるに従って次第に増加し、同時にその発熱総量も増大する。このように長い緩和時間の決定には断熱型カロリメータが極めて有効であることを改めて認識した。最近の情勢は、めまぐるしい世相を反映してか、ナノ秒やピコ秒のような極めて短い緩和時間をもつ系の緩和過程の研究が流行となっているようであるが、このような長い緩和過程の研究も極めて重要なことである。とくに極低温になるにつれて分子運動が束縛され、好むと好まざるに拘らず緩和時間が長くなるであろうことが期待される。

さて、このような試料を加熱すると 100 K 付近で宛もガラス転移現象におけると同様に熱容量の立ち上がりが見られ、低温で長くアニールした試料ほどその際のエントロピー変化も大きい。このような現象は 120 K 以下の温度でエントロピーが減少するプロセスがゆるやかに起こっており、その原因としてプロトンの秩序化現象と考えるのが最も自然な解釈である。最近、これと全く類似した現象を重水結晶についても見出し、意を強くしている。ただし、共に 1ヶ月アニールしても、完全無秩序に相当するエントロピーのせいぜい 2% を取り除きうるに過ぎず、完全秩序の達成にはほど遠い状態である。現在、外場を加えて秩序化を促進することを計画中であるが、どうも装置の条件や使用状況、我々人間の精神的、肉体的スタミナなどから考えて 1ヶ月の継続的測定が限界のようであり、地質学的年代から考えてまるで点にしか過ぎないような我々の人間的時間スケールの、あまりにも短かさをはかなく思っている昨今である。