

特集「氷物性と新しい物質科学」

宇宙に強誘電体の水

―中性子回折実験で存在提唱―

深澤 裕¹

(要旨) 日本原子力研究開発機構(以下, 原子力機構)では, 中性子等の量子ビームの高度な利用によって拓かれる新たな研究分野の確立を目的として, 研究用原子炉施設にて氷結晶の中性子回折の実験研究をすすめている。最近, 天王星, 海王星, 冥王星等と同じ温度条件下で, 氷結晶中の水分子の水素が自発的に揃う様子を観測することに初めて成功した。この結果に基づいて, 筆者は宇宙に強誘電体の水が存在することを提唱している。本稿では水の強誘電性に関する研究を概説し, さらに冥王星に着目して議論する。

1. 太陽系に存在する氷

地球上で, 水(H_2O)は固体(雪氷), 液体, 気体(水蒸気)の3相で存在するものの, そのほとんどが液体として海洋に存在する。地球表層に存在する H_2O のうち, 氷となるのは3%程でその99%以上が南極とグリーンランドにある。ところが宇宙ではほとんどの H_2O が氷を形成し, その氷は太陽系の至る所に存在している。例えば, 火星の極, 木星の衛星, 土星の衛星と環, 天王星と海王星の表層部や衛星等に結晶化した氷が存在する。そして, 直径数千キロメートル以上の冥王星とその衛星カロンは表面から内部に渡って主に氷で構成されている。

火星の氷は, 地球上の水と似ており, 火星表面の極にて厚さ3Km, 直径1000km程の氷河を形成する。その氷河は約150 - 220Kの温度範囲で存在している。地球の南極内陸部の冬季の温度は200K程まで下がり, そこでは数ミクロン程度のダイヤモンドダストが「降雪」する。これと同様に, 火星の極においても年間1 mm程度の降雪(火星大気中の極微量の水蒸気が結晶成長)が存在する。最近, クレーターの底に霜が張り付いた, いわゆる氷の湖も観測された[1]。

1. 日本原子力研究開発機構

木星の衛星, エウロパの表層には厚さ約100kmの氷が100K程度の温度で存在する。これらの火星とエウロパの氷は, 私たちが日常目にする通常の水(ordinary ice)である。通常の水は, 氷の一番目の構造であり, 酸素原子が六角形を形作ることから氷Ih(コオリイチエッチ)と表記される(図1)。氷Iであっても, 例え

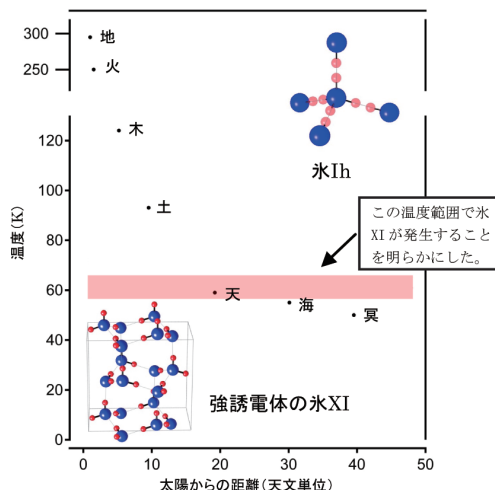


図1: 太陽系における強誘電体の氷XIの存在を温度と太陽からの距離に対して描いた図。黒の丸とグレーの小さな丸は酸素と水素を表し, 氷Ihと氷XIの分子の構造を示す。氷Ihの水素は二つの位置に1/2の確率で等しく存在するが, 氷XIでは水素は一つの位置に存在する。地, 火・・・冥は惑星の頭文字。

ば地球の上空では雲を構成する氷粒の中で酸素が立方体を形成する場合（氷Ic）[2]もあり，これと区別するため氷Ihにはhという添字がつく．木星の衛星であるガニメデとカリストにも氷が存在しそれはエウロパの氷よりも厚く，少なくとも厚さ1000Kmを超えると考えられているが，この表層の数百Km部分はやはり氷Ihである．氷Ihは圧力約0.2GPa以下で安定に存在するからである．

以上の様に，地球から木星領域までの H_2O を概観してみると，そこに存在するほとんどの氷が氷Ihである．それでは，土星領域から遠方において，圧力が0.2GPa以下で存在する氷は，果たして氷Ihなのであろうか？

2. 宇宙における氷XIの存在

土星には多数の衛星と環が存在するが，これらの多くは H_2O の水で構成されている．土星領域の温度は約90 Kであるものの，環の一部は60Kまで冷却されることが最近の観測から解ってきた．この環で実現する低温状態において，氷Ihはもはや安定構造ではないと考えている．最近，筆者等は宇宙に強誘電体の氷XI（コオリジュウイチ）が存在することを論文誌上で初めて提唱した[3]．これによると，土星以遠の惑星である天王星の領域で実現する温度は氷XIの生成にもっとも適している（図1）．天王星と海王星は水素等の厚い大気と一部が H_2O の水で覆われた岩石で構成されており，さらに主な衛星は50%以上が氷でできているが，これらの氷は氷XIであると考えている．

図1に氷XIの結晶構造を示す．氷XIと氷Ihの違いは水素原子の配置にあり，氷XIでは水素原子が揃って秩序化した配置を有する．氷Ihではどの方向を向いても良いはずの各分子の水素原子が，図1の氷XIでは全て上のほうを向いている．水分子の水素は正の電荷を帯びているので，これが揃うと氷自体が正負に分極して強誘電体になる．従って，上記の土星の環の一部，天王星と海王星とそれらの衛星には強誘電体の氷が存在すると思われる．

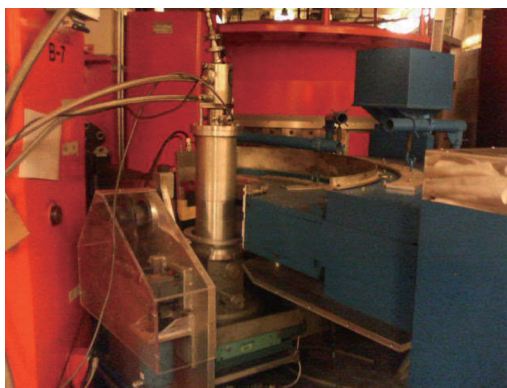


図2：原子力機構が中性子散乱日米科学技術協力協定に基づいて米国オークリッジ国立研究所に設置した広角中性子回折装置（Wide-Angle Neutron Diffractometer : WAND）

強誘電体の氷は静電力を持つ．蛇口から流れる水に帯電させたプラスチックの棒を近づけると，その水は棒に引き付けられるが，このとき水の中の水分子の向きは全体的に揃っている．このように，静電力は重力に比べて大変大きな力であるから，宇宙に存在する氷が静電力を持つ場合，その氷は様々な物体を著しく強い力で引き付けることになる[4]．この概念は，宇宙で作用している主要な力に氷の電気的な力を付け加える必要があることを意味するが，これまで宇宙の至る所に氷の結晶が存在することは判明していたものの，それが強誘電体の氷XIである可能性を真剣に考えて，惑星科学の議論の週上に載せる研究はなかった．

氷XIは氷Ihの低温安定相であるが，純粋な氷から実験室の時間スケールで発生することは無い．1972年に，Kawada[5]は0.1Mの水酸化カリウムを含有した氷が70K付近で水素秩序構造と思われる状態に相転移したと報告した．この結果から，KOH分子がイオン化し，そのOHが氷中の H_2O と置換することにより，周りの水素原子が動きやすくなり相転移の時間が短くなったと考えられた．

氷XIの水素原子の配置が秩序化しているとの構造的証拠は中性子回折の実験で得られるはずだ¹．実際に0.1Mの水酸化カリウムを含有した氷の中性子回折の結果は，1個のKOH分子の周りに直径40Åの水素秩

序領域（水分子約30個分）が発生したことを示した[6]. だが秩序領域が非常に微小である為、KOHに起因した歪が影響を及ぼすことも十分に考えられ、この秩序領域が氷Ihの低温安定相であるのかについてはさらなる検討が必要との意見が挙がっていた[7]. これまで世界中で行われた中性子実験の詳しい解説は小文[8]に譲るが、私も原子力機構に所属してから非常に精密な中性子回折の測定とリートベルド解析を実施して², 水素秩序構造の証拠を得ようと試みたものの、過去に報告された実験方法に従った場合では、最大でも1割程度の水素秩序化しか得られなかった[9, 10].

また、熱測定の実験でも、観測されるエントロピーの値が実験毎に異なり（0.28～2.33J/K）[11], これらの値が水素秩序化によって生じる残余エントロピーの値（3.4 J/K）と一致しないので、図1で示される氷XIの結晶構造が氷Ihの低温安定相であるとする為には、中性子回折の実験から水素秩序配置が大きな領域で実現する構造的な証拠を得ることが求められていた[7].

1. 中性子回折（物質を構成する原子核と中性子との相互作用で発生する干渉性の弾性散乱）の実験で得られる中性子散乱の角度と強度から、物質を構成する原子の配置とゆらぎの情報を得ることが出来る。重い原子の方が強い散乱となるX線の場合とは異なり、中性子の散乱強度は原子核と中性子との相互作用の強さで決まるので、水素のように電子が少ない軽い原子でも強い回折線が得られる。中性子回折実験は水素や重水素の位置を精密に測定できる唯一の方法である。

3. 氷XIの中性子回折実験

原子力機構では、次世代のビーム利用研究開発の一環として、先端的中性子実験技術を開発している。私は東海村にある研究用原子炉（JRR-3）に設置の高分解能な中性子回折装置（High Resolution Powder Diffractometer: HRPD）の担当者として様々な利用実験に携わってきたが、その効率化を図る上で、中性子回折を測定しながらにして構造解析を行い原子分子の配置と構造を素早く把握する研究手法を開発した。この手法を、JRR-3より3倍以上高出力な米国オークリッジ国立研究所の原子炉に設置の中性子回折装置（図2）に組み込むことで、氷結晶中の水素原子の配置に関する情報を時間分割で分析することに成功した[3]. 中性子回折を10分毎に1週間連続で測定し、その間に水素の配置が変化の様子を観察した。

この結果、ほんの少しだけ不純物を含ませた氷結晶（約5万個の水分子の中に水酸化カリウム分子が1個混ざったもの）の中に、非常に大きな（水酸化カリウム1個あたり、水分子3万個分の）氷XIが発生したことを示す構造的な証拠が得られた（図3, 4）。これは

2. 結晶構造モデルから計算した回折プロファイルと測定されたプロファイルとの差を繰り返し評価して、より確からしい結晶構造を探す精密な方法（参考書: Young, R.A., 1993, The Rietveld Method (Oxford: Oxford University Press).

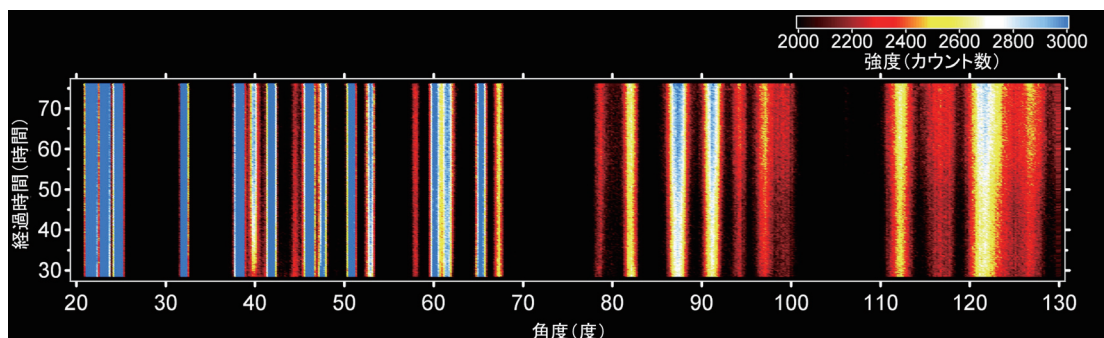


図3：時間分割で測定した氷の中性子回折の一例。横軸は氷に入射した中性子線と散乱した中性子線がなす角度、縦軸は測定を開始してから経過した時間、散乱した中性子の数を濃淡で表した。40度に注目すると、時間の経過に伴って次第に黒から白に変化しているのがわかる。この角度には普通の氷からの散乱は存在しないので、この変化は、強誘電体の氷が発生して次第に成長していることを示す。

質量比にして氷結晶全体の約60%が氷XIに変化したことを意味する。これまで水酸化カリウムを含有させた水の物性には多くの議論があったが[7], 今回とても少ない量の不純物でも大きな氷XIが出来る(1個の水酸化カリウムで水分子約3万個分の氷XIが出来た)ことは、水分子本来の性質によって氷が強誘電体に変化したことを意味する。不純物として加えた水酸化カリウムから生ずるOH⁻は、強誘電体への変化に要する時間を短縮させる触媒として作用する。一方、宇宙に存在する氷については、水分子H₂Oだけの完璧な結晶体として存在することはあり得ず、水分子H₂Oの欠陥として僅かながらOH⁻が含まれている。以上のことから、不純物を含まない氷でも、氷自体の欠陥により、時間をかけて氷Ihから強誘電体の氷XIに変化することが予測される。変化に要する時間は欠陥濃度から考えて1万年程度と推定した³。

46億年とされる太陽系の年齢から見て1万年はほんの一瞬なので、宇宙では、私たちが日常で目にする普通の氷とは異なる強誘電性を有する特殊な氷が生成されていると考えられる。不純物を入れた氷の実験では57 Kから66 Kの温度範囲で強誘電性が発生し、その性質は72 K以下で維持された。従って、57 Kから66 Kの温

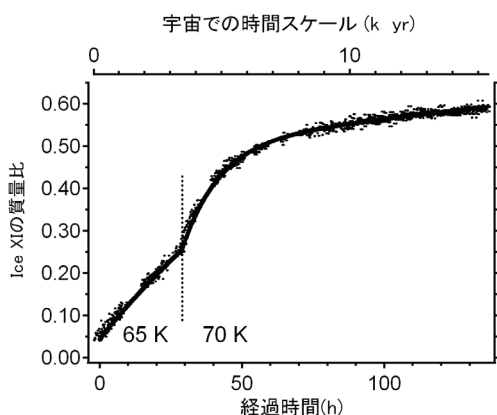


図4：中性子回折実験で観察された氷XIの成長の例(65 Kと70 K)。中性子回折の実験から得られた氷XIの質量比を経過時間に対してプロットした図。同様の実験を繰り返して氷XIが発生する温度を明らかにした。上の横軸は、氷XIの発生を宇宙に存在する純粋な氷に対して見積もった時間軸³。

度範囲で1万年以上経過した経験があって、その後も72 K以下の温度で保たれていた宇宙の水は強誘電体であると予測される。上述の様に、天王星と海王星の領域がこの条件に合致する。

4. 冥王星で強誘電体の氷XIは発見されるか

宇宙に強誘電体の氷が存在するという提案[3]は、最近、国内外のプレスで取り上げられるようになってきた[12]。将来、今回の提唱通りに宇宙に強誘電体の氷の存在が確認できたら、宇宙で粒子が凝集して惑星が形成される過程で、氷の塵は重力を凌駕する大きな力によって合体成長した可能性がある。このように、宇宙に強誘電体の氷を探すことは、惑星と物質の基本に関わる重要な課題なので、私はこれに挑戦したいと考えている。

望遠鏡で得られる宇宙の水の赤外線スペクトルからその強誘電性を調べることは可能だが、その為には、氷XIの振動スペクトルを実験室で測定してその特徴を理解することが必要である。私は英国の加速器施設に設置の中性子分光器を使って氷結晶のフォノンの分散関係を詳しく測定しており⁴、強誘電体の氷が波長13 μ m及び17 μ mに赤外活性な水素の振動を持つことを突き止めている[13]。従って、天体観測において、13 μ m及び17 μ mの波長に着目すれば強誘電体の氷が存在するかどうかがわかる。冥王星探査機(New

3. 今回の不純物添加の氷試料には10⁻³MのOH⁻が存在する。純水の氷結晶には欠陥として少なくとも10⁻⁴MのOH⁻が存在する。氷XIの領域はOH⁻の移動によって形成されたと仮定すると、純水で変化に要する時間は今回観測した時間スケールの10⁶倍に換算される。詳細は論文[3]参照。

4. ラザフォードアップルトン研究所の中性子用の加速器施設(ISIS)に設置の日本製の中性子分光器(MARI: 真理)を用いてフォノン(格子の振動)の分散関係(運動量とエネルギーの関係)を調べた。原子核からの定常的な中性子の場合とは異なり、加速器が発したパルス状の中性子ビームを用いると、フォノンの分散関係を高いエネルギー域で測定出来る。水素の運動(水分子の秤動)に起因したフォノンは高いエネルギー域(50~90 meV)に存在しており、MARIを用いることでその分散曲線が初めて得られた。このフォノンは赤外活性なので、赤外線の観測で検出可能である。

Horizon) のプロジェクトを進めているマキノノ教授は米国天文学会で冥王星とカロンにIce XIの存在を提案し[14], 冥王星を観測している天文学者はすでに強誘電体の氷を見ているかもしれないが, まだ装置の感度が充分ではないので結論は出せていないと述べている[15].

図1が示すように, 冥王星は氷XIの発生にとっては少し冷たい場所である. 低い温度では氷XIの成長に時間がかかる. 46億年という太陽系の年齢と比較すればその期間内に氷XIは発生したと思えるが, 水素原子の配置が変わることは全く無い, いわゆる完全に凍結した状況もあるだろう. この点を解明する為に, これまで原子炉のビームスケジュールの関係で, 3日以内に氷XIが発生しない場合はそれ以上追求することを止めていたが, 現在, より長い時間スケールで氷XIの成長の可能性を調べている.

ところで, 冥王星に氷XIが存在するという可能性を高める要素として, 表面より内部では温度が高くなるので, その氷の温度は図1の灰色の領域と合致することがあげられる. 低温でも天体の氷は流動しているので, 天体内部で形成された氷XIが表面に現れることが十分に考えられる. このことから, 冥王星の氷XIの存在を予測する上で, 氷XIが発生する温度のみならず圧力条件も解明する必要が出てきた.

5. 低温高圧条件下の中性子実験へ

冥王星とその衛星, さらにはカイパーベルトに多数存在する氷天体にどの程度の質量の氷XIが存在するのか? これを推量する上で, 氷XIが発生する温度と圧力の条件の全容を解明することが不可欠である. これを目的として低温高圧条件下での精密な中性子回折実験に着手した. これまで, 中性子回折の高圧実験は液体窒素温度(77K)以上で行われてきた. この温度条件を下げて, カイパーベルトの氷天体で見られる40K程度の温度で氷を高圧状態にもっていき, その精密な中性

子回折を測定することが必要である. 東海村で建設の大強度の中性子源施設(J-PARC)にて, 低温高圧の精密な中性子回折を実施する為の準備を進めている.

謝 辞

本稿執筆の機会を与えてくださった奥地拓生氏から有意義なコメントを頂きました. 深く感謝します. また, 中性子回折実験で協力して頂いた石井慶信氏, 井川直樹氏, 星川晃範氏にお礼申し上げます. 本研究は, 中性子散乱日米科学技術協力協定に基づいて, 科学研究費補助金及び原子力総合科学研究推進制度の援助を受けて実施されました.

参考文献

- [1] News in European Space Agency (July 28, 2005).
- [2] Whalley, E., 1981, Science 211, 389.
- [3] Fukazawa, H. et al., 2006, Astrophys. J. 652, L57.
- [4] Wang, H. et al., 2005, Astrophys. J. 620, 1027.
- [5] Kawada, S., 1972, J. Phys. Soc. Japan 32, 1442.
- [6] Leadbetter, A. J. et al., 1985, J. Chem. Phys. 82, 424.
- [7] Cowin, J. P. and Iedema, M. J., 1999, J. Phys. Chem. B 103, 8194.
- [8] 深澤裕, 2005, 低温科学 64, 167 (<http://hdl.handle.net/2115/8329>).
- [9] Fukazawa, H. et al., 2005, J. Crystal Growth 282, 251.
- [10] Fukazawa, H. et al., 2006, Physica B 385/386, 113.
- [11] Tajima, Y. et al., 1984 J. Phys. Chem. Solids 45, 1135.
- [12] Editor's Choice, 2007, Science 315, 18; PhysOrg.com (<http://physorg.com/>)

news83862687.html); 常陽新聞 (平成19年1月12日3面) ; 科学新聞 (平成19年1月19日1面) .

- [13] Fukazawa, H. et al., 2003, J. Chem. Phys. 118, 1577.
- [14] McKinnon, W. B. and Hofmeister, A. M., 2005, Bulletin of the American Astronomical Society 37, #3 49.02.
- [15] The New York Times (Feb. 21, 2006).