# 「2010 年度最優秀発表賞受賞論文」 中性子回折測定による氷結晶の構造解明と 惑星科学への応用

荒川 雅<sup>1,2,†</sup>, 鍵 裕之<sup>1,2</sup>, J.A. Fernandez-Baca<sup>3</sup>, B.C. Chakoumakos<sup>3</sup>, 深澤 裕<sup>2</sup>

(要旨) 氷Ihの水素秩序相である氷XIは強誘電性を有する.氷XI同士には強いクーロン力が生ずるため,宇 宙空間に氷XIが存在するか否かは天文学,物理化学の分野で重要な問題である.そこで,氷における水素 秩序化の過程や安定性を解明し,宇宙空間での氷粒子の進化への寄与を明らかにすることを目的とした研究 を行った.粉末中性子回折の実験結果から,過去に氷XIを経験したことのある氷Ih中には微小な水素秩序領 域が存在することが示され,低温下でバルクの氷XIの生成を促進することが分かった.これまで氷XIは非 常に限られた温度領域でのみ生成すると考えられてきたが,本研究の実験結果から,宇宙空間のより広い時 間的,空間的領域に氷XIが存在する可能性が示された.強誘電性により生ずる強いクーロン力により,氷 XIの存在は惑星形成と氷粒子の成長に大きな影響を及ぼしたことが考えられる.

## 1. はじめに

氷は、宇宙空間に豊富に存在する、また、太陽系の 氷の多くが結晶として存在することが実験と天体観測 の双方から明らかにされている [1,2]. では、宇宙に存 在する氷は、どのような結晶構造で存在しているのだ ろうか.

氷には、これまでに16の結晶構造が知られている。それらのうち、我々が日常生活で目にする氷は 氷Ihと名づけられている。図1(a)に氷Ihの結晶構造 を示した。赤色と黒色の丸は、それぞれ酸素原子と 水素原子を表わしている。氷Ihを含め、氷を形成す る水分子の水素原子はBernal and Fowler により提唱 されたice ruleを満たした配置を取っている:(1)1つ の酸素原子の近くには2つの水素原子が存在する;(2) 酸素原子間にはただ1つだけ水素原子が存在する[3]. Bernal and Fowlerのice ruleに従うと、氷Ihの水素

3. オークリッジ国立研究所, Neutron Scattering Science Division

原子は酸素原子間の2つの位置に存在することが可能 であり、これら2つの位置にそれぞれ1/2の確率で存 在する.この様な状態は、水素原子の無秩序配置と呼 ばれている.無秩序配置モデルはL. Paulingにより提 唱され [4]、後に中性子回折法で確かめられた [5].

一方,水素原子が酸素原子間の2つの位置のどちら か片方のみに存在する状態は,水素原子の秩序配置と 呼ばれる.氷XIと呼ばれる氷は,図1(b)に示すように, 氷Ihの水素が秩序化した構造を取っている.酸素原 子と水素原子の電気陰性度の違いにより結晶全体が分 極するため,氷XIは強誘電性を有する.

氷Ihは0 Kにおいても3.4 JK<sup>1</sup>mol<sup>1</sup>のエントロピー を持つことが知られている.これは水素の無秩序配置 に起因しており、低温下では水素が秩序化した氷XI が安定構造となる.低温下での水素秩序構造の安定性 は、理論計算によって報告されている [6-8].

しかしながら、純粋な氷において、氷Ihから氷XI への相転移を実験室のタイムスケールで観測すること はできない.低温下では水素原子の挙動が緩慢にな り、氷Ihの構造が凍結するからである.そこで氷XI は、水酸化カリウム、水酸化ルビジウムといった不純 物を添加した氷において生成され、熱量測定や誘電率

<sup>†</sup> 現在の所属:九州大学 大学院理学研究院 化学部門

<sup>1.</sup> 東京大学大学院,理学系研究科附属地殻化学実験施設

<sup>2.</sup> 日本原子力研究開発機構,量子ビーム応用研究部門

arakawa@chem.kyushu-univ.jp



図1:氷lh(a)とXI(b)の結晶構造.赤色と黒色の丸は、それぞれ酸素原子と水素原子を表す.氷XIは水素原子が 秩序化した構造を持ち、結晶全体が分極しているため強誘電体となる.

測定により観測されてきた [9,10]. 添加された不純物 が解離することにより生じた水酸化物イオンが水分子 に置き換わることで,水素原子が一つ欠けたL欠陥と 呼ばれる欠陥を生ずる(Lは"空"を意味するドイツ語 の"leer"の頭文字). この欠陥がice ruleを破り,水 素の動きを促進すると推察されている.

水酸化カリウムを添加した氷XIの結晶構造は、中 性子回折測定を用いた実験により調べられてきた [11,12]. 中性子回折法は、物質に中性子線を照射し、 物質を構成する原子の原子核と中性子との相互作用に より生ずる干渉性散乱を観測する手法であり、原子配 置の情報を得ることができる. 原子番号の大きな原子 ほど強い散乱が得られるX線回折と異なり、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 るため、原子番号の小さな原子でも強い回折線が得ら れる. したがって、中性子回折法は水素の配置の測定 に適した手法である、ところが試料に軽水の氷を用い ると、水素原子の核スピン状態に由来する非干渉性の バックグラウンドが大きく、質の高いデータを得るこ とが難しい. そこで、干渉性散乱断面積が大きく非干 渉性散乱断面積の小さな重水素に置換した試料を用い ることで、データの質を向上することができる.

近年,中性子回折測定の実験結果に基づき,宇宙に 氷XIが存在するという仮説が提唱された [13,14]. 宇 宙空間に氷XIが存在すれば,強誘電性により生ずる 強いクーロン力により氷が引き合うことになる. その ため,万有引力を基本とする惑星形成論を見直さなけ ればならないかもしれない.

しかしながら,氷XIの安定性については未だ議論 がある [15]. これまでの中性子回折実験は水酸化カリ ウムを添加した氷についてのみ行われており,その他 の不純物を添加した氷については調べられていない. また,宇宙空間のどこに氷XIが存在するかを検討す るためには,その生成過程や生成条件を理解する必要 がある.これまでの研究から,重水素置換されたD<sub>2</sub>O の氷では,氷XIの核形成は65 K以下で起こり,結 晶成長は60-70 Kで起こることが報告されている [13]. また,76 K以上の温度に置くと,氷XIは即座に氷Ih に戻る.軽水の氷XIは,72 K以上の温度で氷Ihに 相転移することが報告されている[10].しかしながら, その生成過程については詳しく理解されていない.

そこで本研究では、氷XIの核形成と結晶成長、宇 宙での氷粒子の成長について理解するため、水酸化カ リウム以外の不純物を添加した試料において氷XIの 生成を試み、その粉末中性子回折を測定した.また, 温度履歴や不純物の種類、濃度が氷XIの生成にどの ような影響を与えるかを調べた.

# 2. 粉末中性子回折実験

全ての試料は、99.95%重水置換された溶液を用い て作製した.様々な濃度の水酸化カリウム,水酸化ナ トリウム,水酸化リチウムの重水溶液を液体窒素に噴 霧し,それぞれの不純物を添加した氷粉末を準備した. 水溶液を急冷することにより,これらの不純物が格子



図2:0.1 MのLiODを添加した氷の粉末中性子回折パターン.60 Kに15時間,68 Kに91時間置いて氷XIを生成した後,68 K で測定された.黒い点は測定データ,実線はリートベルト 解析で得られた最適な結晶構造パラメータから計算された 回折パターンを示す.回折パターンの下には、氷XIの構造 から計算されたピーク位置を黒色のマーク、氷Ihの構造か ら計算されたピーク位置を灰色のマークで示している.また,最下部の曲線は,計算強度と測定データの差分である. 挿入図は、20=43-63°の範囲を拡大した図である.131 ブラッグピークが20=49.95°に観測される.



図4:0.001 MのKODを添加した氷の粉末中性子回折パターン. 60 Kに22時間,68 Kに456時間置いて氷XIを生成した後, 68 Kで測定された.20=49.95°に131ブラッグピークが観 測される.20=50.3°に観測される小さなピークは、バナ ジウム製のサンプル管によるピークである.

中に取り込まれる.作製した氷粉末をバナジウム製の サンプル管(直径10 mm,高さ60 mm)に集め,ヘリウ ムガスと共に封入した. 試料は冷凍機を用いて温度コ ントロールし,中性子回折測定を行った. ヘリウムガ スを共存させることにより,熱伝導を高めることがで きる.

粉末中性子回折測定には、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉JRR-3に設置された回折装置High-Resolution Powder Diffractometer (HRPD),及び米 国のOak Ridge National Laboratory の研究用原子 炉HFIRに設置されたWide-Angle Neutron Diffracto-



図3: 0.01 MのNaODを添加した氷の粉末中性子回折パターン. 60 Kに15時間, 68 Kに165時間置いて氷XIを生成した後, 68 Kで測定された.20=49.95°に131ブラッグピークが観 測される.20=50.3°に観測される小さなピークは、バナ ジウム製のサンプル管によるピークである.



図5:KOD, NaOD, もしくはLiODを添加した氷を氷XIに相転 移させた際のf値の濃度依存性. それぞれの試料は,まず 57または60Kに置いた後,引き続き68または70Kに置い て相転移を進行させた. 10<sup>3</sup>M以上の添加物を添加した氷 では,添加物の濃度が薄いほど大きなf値が得られた.

Atoms	g	x	у	Z	B (Ų)	mass fraction, $f$	S
ice Ih in 0.1 M LiOD-dope ice						0.89	1.24
O1	1	1/3	2/3	0.0624(2)	1.22(6)		
D1	0.5	1/3	2/3	0.1988(3)	1.96(6)		
D2	0.5	0.4552(2)	0.9104(4)	0.0176(2)	1.90(6)		
ice XI in 0.1 M LiOD-doped ice						0.11	1.24
O1	1	0	0.648(3)	0.058(3)	0.7(4)		
02	1	1/2	0.825(4)	-0.058(3)	0.7(4)		
D1	1	0	0.653(3)	0.190(3)	1.4(3)		
D2	1	0	0.540(3)	0.026(3)	1.4(3)		
D3	1	0.670(4)	-0.241(3)	-0.026(3)	1.4(3)		
ice XI in 0.01 M NaOD-doped ice						0.24	1.52
O1	1	0	0.650(2)	0.062(1)	0.8(2)		
02	1	1/2	0.823(2)	-0.062(1)	0.8(2)		
D1	1	0	0.659(3)	0.190(2)	1.0(3)		
D2	1	0	0.536(2)	0.022(1)	1.0(2)		
D3	1	0.666(2)	-0.242(1)	-0.022(1)	1.0(2)		
ice XI in 0.001 M KOD-dope ice						0.32	1.65
01	1	0	0.653(2)	0.0610(6)	0.8(1)		
02	1	1/2	0.823(1)	-0.0610(6)	0.8(1)		
D1	1	0	0.654(2)	0.189(2)	1.0(2)		
D2	1	0	0.538(2)	0.022(1)	1.0(2)		
D3	1	0.667(3)	-0.240(1)	-0.022(1)	1.0(2)		

表1: LiOD, NaOD及びKODを添加した氷中に生成した氷XIの構造パラメータ.LiODを添加した氷については、氷XIだけでなく氷Ihの構造パラメータも記載した.gは占有率,x,y,zは分率座標,Bは等方性原子変位パラメーターを表す.また,括弧内の数字は誤差を示す.

meter(WAND)を用いた.HRPDでは,波長1.82 Å の中性子線を用い,ステップ角0.05°で測定を行っ た.HRPDでは,一つの回折パターンを得るために 約10時間を要する.一方,WANDでは,波長1.47 Å の中性子線を用い,0.2°のステップ角で測定を行った. WANDでは,10分毎にデータ取得することで時間分 割中性子回折測定を行い,氷Ihから氷XIが成長する 様子を観察した.

得られた中性子回折パターンのリートベルト解析 を行い、構造パラメータを精密化した、構造解析に は、氷Ihの一部が氷XIの構造に変化し、試料中に 氷Ihと氷XIが共存すると仮定した2相モデルを用い た.それにより、試料中に生成した氷XIの割合(mass fraction, f)を求めた.

# 3. 様々な不純物を添加した試料に おける氷 XIの生成

水酸化リチウム,水酸化ナトリウム,水酸化カリウ ムを添加した氷の粉末中性子回折をHRPDで測定し た.図2,3,及び4は、それぞれ0.1 M水酸化リチウ ム,0.01 M水酸化ナトリウム,0.001 M水酸化カリウ ムを添加した氷の中性子回折パターンを示す.全ての 回折パターンには、2 θ = 49.95°にブラッグピークが観 測される.氷Ihと氷XIの回折パターンの大きな違い は131 ブラッグピークの有無である。131 ブラッグピ ークは氷XIの回折パターンでは観測されるが、氷Ih の回折パターンでは観測されない[11.14]. HRPD(波 長1.82 Å)では、131ブラッグピークは2 $\theta$  = 49.95°に 観測される、つまり、水酸化カリウムだけでなく、水 酸化リチウム及び水酸化ナトリウムを添加した氷も 氷XIに相転移することが示された。得られた回折パ ターンのリートベルト解析を行い、結晶構造を精密化 した.精密化された構造パラメータを表1に示す.解 析の信頼性を示すS値は十分に小さく、いずれの解析 も信頼性が高いことを示している、水酸化ナトリウム と水酸化リチウムを添加した氷の結晶構造は本研究で 初めて報告され、水酸化カリウムを添加した氷におけ る構造と誤差の範囲で一致することが明らかになった. 氷XIが水酸化カリウム以外の不純物を添加した氷に おいても生成し、その構造が不純物の種類によらない ことから、氷XIの生成には、カチオンではなく水酸 化物イオンの存在が重要であると考えられる.水酸化 物イオンが水分子を置き換えることで欠陥が生じ、水 素の動きを促進するという推察を裏づける実験結果で ある.

さらに、様々な不純物濃度の試料を作製して氷 XI

への相転移を試み、リートベルト解析により試料中に 生成した氷XIの割合(f)を求めた.純粋な氷と10<sup>4</sup>M の水酸化カリウムを添加した氷では氷XIは生成しな かったが、10<sup>3</sup> M以上の添加物を添加した氷では、添 加物の濃度が薄いほど大きなf値が得られた(図5). 本実験結果から、氷XIが生成する詳細な条件が明ら かになった.薄い濃度ほど高いf値が得られたこと は、水分子本来の性質によって氷XIに変化したこと を意味する.また、不純物により生じた欠陥が相転移 を促進する一方で、不純物はその濃度が高いと水素秩 序化を阻害すると考えられる。不純物を含まない氷に も、氷自体にわずかな欠陥が存在することから、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 [14].より不純物濃度の低い試料における 氷XIの生成については、更なる実験が必要である.

## 4. 氷 XI 生成におけるメモリー効果

#### 4.1 氷 XI 生成における温度履歴の影響

本章では、温度履歴が氷XIの生成に与える影響に ついて記述する、本章の中性子回折測定は、HRPDを 用いて行った。

0.013 Mの水酸化カリウムを添加した氷粉末を準 備し、まず $T_1 = 57$  Kに $t_1 = 20$ 時間置いた、57 K は、核形成が起こる温度である、その後、温度を $T_2$ = 68 Kに上げ、この温度に $t_2 = 98$ 時間保って氷XIを 成長させ (Sample A)、測定温度 $T_3 = 68$  Kで中性子 回折パターンを取得した、その後、Sample Aの温度 を100 Kまで上げて氷XIから氷Ihに戻し (Sample B)、  $T_3 = 100$  KでSample Bの中性子回折パターンを測定 した、さらに、氷Ihに戻った試料を冷却し、 $T_1 = 57$ Kに $t_1 = 20$ 時間、引き続いて $T_2 = 68$  Kに $t_2 = 71$ 時 間置いて再び氷XIに相転移させ(Sample C),  $T_3 = 68$  Kで中性子回折を測定した. Sample A, B, Cの粉 末中性子回折パターン及びその詳細は文献[16]に譲る として、ここではその概略について述べる.

Sample A及びCの回折パターンには、2 $\theta$  = 49.95° に氷XIの構造に由来する131ブラッグピークが観測 された. 一方で、Sample Bの回折パターンには、131 ブラッグピークは観測されなかった. したがって、 Sample AとCは氷XIを含むが、Sample Bは純粋な 氷Ihであることが分かる. さらに、Sample Cの131 ブラッグピーク強度は、Sample Aのパターン中の同 ピークの強度よりも大きかった. これは、Sample C に含まれる氷XIの割合が、Sample Aに含まれるよ りも大きいことを示している. そこで、リートベル ト解析により、試料中に含まれる氷XIの割合(mass fraction, f)を求めた.

表3に示した通り、初めて氷XIに相転移した Sample Aのf値は0.14(1)、二度目の相転移である Sample Cのf値は0.23(2)となった.Sample Cの $t_2$ は Sample Aの $t_2$ より短いにもかかわらず、Sample Cの f値はSample Aの値より大きかった.さらにこの後、 Sample Cの温度を100 Kまで上げ(Sample D)、131 ブラッグピークが消滅することを確認した.そして再 び温度を下げて $T_1 = 57$  Kに $t_1 = 20$ 時間、 $T_2 = 68$  K に $t_2 = 78$ 時間置いた後(Sample E)、中性子回折パタ ーンを得た.表3には、Sample D、Eのf値も示して いる.Sample Eのf値は0.25(2)となり、Sample Cの f値と誤差の範囲で一致したが、Sample Aのf値より 大きかった.

以上の結果から、過去に氷XIを経験した試料 (Sample C及びE)では、初めて相転移する試料 (Sample A)に比べ、氷XIの生成割合fが大きくなる ことが示された、氷XIの水素秩序構造は、その秩序

表2:それぞれの試料中に生成した氷XIの割合. T<sub>1</sub> Kにt<sub>1</sub>時間置いた後, T<sub>2</sub> Kまで温度を上げてT<sub>2</sub> Kにt<sub>2</sub>時間置き, T<sub>3</sub> Kで中性子回折測定が行われた. Sample CとEのt<sub>2</sub>はSample Aのそれより短いにも関わらず, Sample CとEの f 値はSample Aの f 値より大きかった.

Sample	$T_1(\mathbf{K})$	$t_1(h)$	$T_2(\mathbf{K})$	$t_{2}(h)$	$T_3(\mathbf{K})$	f	S
А	57	20	68	98	68	0.14(1)	1.13
В	100				100	0	1.64
С	57	20	68	71	68	0.23 (2)	1.18
D	100						
Е	57	20	68	78	13	0.25 (2)	1.69



図6: Sample α (a) 及びSample β (b) の時間分割粉末中性子パ ターン、青色、白、黄色の順で強いピーク強度を示す. (a) では、氷XI由来の131ブラッグピークは観測されない. 一方(b) では、2θ = 40.28°に131ブラッグピークが出現し、 その強度は時間tとともに増加している.t = 91.5時間及び t = 161.5時間に達したところで試料の温度Tを上げると131 ブラッグピークが消滅した.この後、試料温度Tを70 Kも しくは72 Kに冷却すると、再び131ブラッグピークが出現、 増加し、氷XIの生成と成長が観測される、70 Kは氷XIの核 形成が起こらない温度であり、この温度での氷XIの生成は 初めて観測された.

領域が小さい時,中性子回折では検出されない.そこで, 過去に氷XIを経験した試料には, 微小な水素秩序領 域が存在すると推測した.一度氷XIを経験した氷Ih 中に微小な水素秩序領域が存在し,再び低温に置かれ た際, 微小な水素秩序領域が氷XIへの相転移を促進 したと考えられる.

#### 4.2 核形成温度領域外での氷 XI の生成

第4.1章で観測された現象をさらに詳しく調べるた め、オークリッジ国立研究所の回折装置WANDを用 いて時間分割粉末中性子回折測定を行った.第4.1章 の実験は、氷XIの核形成が起こる温度(65 K以下)で 氷XIを生成して行われた.そこで,一度相転移を経 験したことのある試料が,相転移の起こらない65 K 以上の温度領域で氷XIに相転移するかどうかを調べた.本章の研究の詳細については,文献 [17]を参照さ れたい.以下にその概略を記す.

0.1 M の水酸化ナトリウムを添加した氷粉末を2つ 準備し,Sample  $\alpha$ 及びSample  $\beta$ と名づけた.どちら も過去に氷XIを経験したことのない試料である.ま ずSample  $\alpha$ を冷凍機で70 Kに冷却し,温度 Tが70 K に達したところで時間分割中性子回折測定を開始した. 10分毎に回折パターンを保存し,その変化を観測した. WANDで用いた中性子線の波長はHRPDでの波長と 異なり,氷XIの131ブラッグピークは2 $\theta$  = 40.28°に 観測される.図6(a)に,得られたSample  $\alpha$ の回折パ ターンを2 $\theta$  = 39.48 - 41.08°の範囲で示した.この範 囲に131ブラッグピークは観測されず,測定時間*t*が 経過しても強度の増加は観測されなかった.つまり, 70 Kにおいて氷XIの生成は起こらなかったことが分 かる.

一方, Sample  $\beta$ は60 Kまで冷却し, 60 Kに達し たところで中性子回折測定を開始した.得られた回折 パターンを図6(b)に示した.t = 0では131ブラッグ ピークは観測されないが,時間tとともに131ブラッ グピークが出現し,強度が増加することが観測される. 温度Tを65 K, 70 Kと変化させ,t = 91.5時間まで氷 XIを成長させてピーク強度の増加を観測した.この 結果から,T = 60 Kで氷XIが発生し, 60 から70 K の温度範囲で氷XIが成長したことが示された.t =91.5時間に達したところで,試料の温度Tを100 Kま で温めた.すると131ブラッグピークが消滅し,試料 が氷Ihに戻ったことが観測された.

その後, 試料温度 Tを70 Kに冷却した. すると, 再び131 ブラッグピークが出現,増加し,氷XIの生 成と成長が観測された. 70 Kは氷XIの核形成が起こ らない温度であり,この温度での氷XIの生成は初め て観測された. さらに, t = 161.5時間に達したところ で再び温度を上げ, T = 111 Kに保持した. 131 ブラ ッグピークが消滅し,Sample  $\beta$ が氷Ihに戻ったこと が観測された.境界温度である T = 76 K以上の温度 に6時間以上保った後,T = 72 Kに冷却した.する と再び131 ブラッグピークが現れ,時間 tとともに増 加した. Sample  $\alpha$ では, T = 70 Kで氷XIの生成が起こら なかったが, Sample  $\beta$ ではT = 70, 72 Kにおいて 氷XIの生成と成長が観測された. Sample  $\alpha$ と Sample  $\beta$ の相違点は, 過去に氷XIを経験したか否かである. 本実験で得られた結果の重要な点は, 過去に氷XIを 経験した氷Ihでは, 65 Kより高温の核形成が起こら ない温度領域においても氷XIへの相転移が起こると いうことである.

65 K以上の温度で氷XIが核形成したという報告は 本研究が初めてである。この結果は、過去に氷XIを 経験した氷Ih中には、氷XIの核としてはたらくテン プレートが存在することを示唆する.一般に、微小で 大きな表面積/体積比を持つ準安定な構造は、熱力学 的に不安定な状態で存在し得る.したがって、第4.1 章での推察が裏付けられ。氷IhとXIの相境界温度よ りも高温領域で、中性子回折では検出できない微小な 水素秩序領域が存在することが示された。中性子回 折では、完全に配向の揃った構造であれば、10数 nm サイズであってもブロードなピークが観測される. つ まり、本研究で示唆された微小な水素秩序領域は、数 nm サイズもしくは配向の緩んだ10数 nm 程度のサイ ズであることが予測される. 微小な水素秩序領域は氷 XI構造のメモリーであり、我々は核形成温度領域外 で氷XIの生成が起こる本現象を"水素秩序化のメモ リー効果"と名づけた.

# 5. 宇宙空間における強誘電性氷の存 在と今後の課題

第4章の研究結果から、氷XIの温度が上昇しても、 111 K以下であれば微小な水素秩序領域が残存するこ とが示された. 微小な水素秩序領域を含む氷Ihが再 び冷却されれば, バルクの氷XIが生成する. 氷中の 水素原子は, 氷のガラス転移点(約150 K)以下ではモ ビリティが低く構造が凍結することが知られている. このことから, 我々は, 微小な水素秩序領域は150 K 以下の温度で存在し得ると結論した.

過去の研究では、氷XIは宇宙空間の非常に狭い温 度領域にのみ存在すると考えられてきた.しかし、第 4章までの研究結果から、より広い宇宙空間の領域に 氷XIが存在する可能性が示された.宇宙空間の氷は、 分子雲中での水分子の凝集、もしくは塵上での表面反 応によって生成する.分子雲の温度は10 K程度と非



図7:4,60,100,160 Kで測定されたKODを添加した氷の赤外 線吸収スペクトルにおいて850 cm<sup>-1</sup>(11.7 μm)付近に観測 される水分子のlibrationに由来するピーク.それぞれの吸 光度はピークトップでノーマライズし、ベースラインを揃 えて描いた.160 Kのピークは、他のピークと比べて形状 が異なり、特に他のピークに比べて半値幅が大きい.

常に低いため,結晶の氷が存在すれば強誘電性氷とし て存在すると考えられる.その後,原始太陽が形成さ れて温度が上昇しても,温度が150 K以下の領域では 微小な水素秩序領域が残存する.数 nm以下のサイズ の微小な氷粒子は,それ自体が強誘電性を持つ秩序氷 として存在するかもしれない.氷粒子同士には強いク ーロン力がはたらき,氷粒子の成長や惑星形成に大き な役割を担ったことが考えられる.さらに,太陽系形 成が進んで温度が下がると,微小な水素秩序領域はバ ルクの氷XI生成を促進する.このように,惑星形成 と進化の過程において,広い時間的,空間的領域に氷 XIが存在し,氷粒子の成長に大きな影響を与えたこ とが考えられる.

また、現在の太陽系の氷も、惑星の季節変動などに よってその温度は変動している。例えば土星のリング の主成分は氷であり、その温度は季節の変化に伴って 数十 K程度から百 K程度まで変化することが知られ ている.これは、第4章で述べた水素秩序化のメモリ ー効果が再現される温度変化である。今後、土星のリ ングや衛星の氷を詳しく調べることで、種々の現象と 強誘電性氷との関係が明らかにされるかもしれない.

宇宙空間の氷の観測には、赤外線観測が有力な研究

手段として用いられている. 我々は、これらの観測手 法に対して標準データを与えることを目標に研究を進 め、実験室で生成した氷XIの赤外吸収スペクトルを 報告した [18]. 氷XIの生成とともに, 11.7 µm付近 に観測される赤外線吸収スペクトルの半値幅が著しく 減少することが見いだされた(図7).この結果を応用 することで、近い将来、宇宙における氷XIの存在が 証明されることを期待している。しかしながら天体観 測では、11 µm付近にブロードな珪酸塩鉱物由来のピ ークが観測されるため、このピークを精度よく観測す ることは難しい、そこで、珪酸塩鉱物と水の混合物の スペクトルの形状を詳しく調べることや、水素秩序化 に伴う3.1 µm付近に観測される伸縮振動のピークの 変化を調べる必要があるだろう、近年、原始惑星系円 盤の弱電離したガス中では、熱速度が陽イオンより電 子の方が速いため、ダストは負に帯電しクーロン反発 するとの結果が報告されている[19]. 今後, 外部電場 やプラズマ環境が氷XIに与える影響について考察す ることも重要だと考えられる. また. 我々の最新の研 究では、高圧の氷である氷VIの水素秩序相が、強誘 電性を有することを示す結果が得られている. 強誘電 性の氷は、氷天体の表面や氷粒子だけでなく、氷天体 の内部にも存在するかもしれない.

本研究では、氷XIの核形成と結晶成長における不 純物濃度や温度履歴の影響が調べられ、宇宙空間での 氷粒子の成長に関する新たな知見が得られた. しかし ながら, 微小な水素秩序領域が存在する温度範囲や その生成メカニズムについて明らかにされていない 点も多い. そこで今後は、水分子の数個から数百個 程度の集合体であるナノメートルサイズの水クラス ター(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の分光や構造研究を行いたいと考えてい る. 氷中での欠陥に対応した水素原子の過不足のある 水クラスターイオン( $H_2O$ )<sub>n</sub>OH<sup>-</sup>, ( $H_2O$ )<sub>n</sub> $H_3O<sup>+</sup>$ を生成 し、質量選別を行って単一サイズのクラスターイオン を得た後、レーザー分光によりその構造や性質を解明 する研究を計画している. レーザー分光の他, 基板上 に固定した水クラスターイオンの中性子回折測定など の実験を通して局所的な氷の構造と水素秩序化のメカ ニズムを解明し、物性研究から惑星科学の発展に貢献 したい.

## 謝 辞

WANDでの中性子回折測定では、Oak Ridge National LaboratoryのChris Redmon氏の技術的援助 を受けました. 2010年度秋季講演会においては、多 くの助言、コメントをいただきました. また、本研究 は日本学術振興会の支援を受けて行われました. ここ に感謝の意を表します.

### 参考文献

- [1] Kouchi, A. et al., 1994, Astron. Astrophys. 290, 1009.
- [2] Jewitt, D. C. and Luu, J., 2004, Nature 432, 731.
- [3] Bernal, J. D. and Fowler, R. H., 1993, J. Chem. Phys. 1, 515.
- [4] Pauling, L., 1935, J. Am. Chem. Soc. 57, 2680.
- [5] Peterson, S. W. and Levy, H. A., 1957, Acta Crystallogr. 10, 70.
- [6] Singer, S. J. et al., 2005, Phys. Rev. Lett. 94, 135701.
- [7] Knight, C. et al., 2006, Phys. Rev. E 73, 056113.
- [8] Fan, X. et al., 2010, Comp. Mat. Sci. 49, S170.
- [9] Kawada, S., 1972, J. Phys. Soc. Jpn. 32, 1442.
- [10] Tajima, Y. et al., 1982, Nature 299, 810.
- [11] Leadbetter, A. J. et al., 1985, J. Chem. Phys. 82, 424.
- [12] Fukazawa, H. et al., 2005, J. Cryst. Growth. 282, 251.
- [13] Fukazawa, H. et al., 2006, Astrophys. J. 652, L57.
- [14] 深澤裕, 2007, 遊星人 16, 7.
- [15] Cowin, J. P. and Iedema, M. J., 1999, J. Phys. Chem. B 103, 8194.
- [16] Arakawa, M. et al., 2010, J. Mol. Struct. 982, 111.
- [17] Arakawa, M. et al., 2011, Geophys. Res. Lett. 38, L16101.
- [18] Arakawa, M. et al., 2009, Astrophys. J. Suppl. Ser. 184, 361.
- [19] Okuzumi, S. et al., 2011, Astrophys. J. 731, 95.