



Title	核磁気共鳴による氷の表面の動的性質
Author(s)	水野, 悠紀子; 花房, 尚史
Citation	低温科学. 物理篇, 45, 1-10
Issue Date	1987-03-10
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/18531">http://hdl.handle.net/2115/18531</a>
Type	bulletin (article)
File Information	45_p1-10.pdf



[Instructions for use](#)

## 核磁気共鳴による氷の表面の動的性質

水野悠紀子・花房尚史

(低温科学研究所)

(昭和61年10月受理)

### I. 緒 言

融点以下の温度でも氷の表面が液状の膜でおおわれており、それが積雪の変態、焼結、付着、または雪の結晶成長など融点直下で起こるさまざまな雪氷現象に重要な役割を果しているといわれる。

Faraday が復氷現象を説明するために、氷の表面が液状の膜でおおわれていると指摘したのは、130年も前のことである。しかし、実際に氷の表面の性質についての研究が始まったのは Weyl<sup>1)</sup> が、水と氷の表面構造に関する論文を発表した1950年代前半からということができる。それ以来現在に至るまで、氷の表面の液状膜の性質や、その存在を実証するために多くの研究がなされてきた。中谷と松本<sup>2)</sup> は、氷球の固着実験で、2つの氷球が離れる瞬間の動きと付着力の温度変化から“liquid-like layer”が氷の表面にあることを強調し、Jellinek<sup>3)</sup> も、氷の付着に関する多くの実験結果を液状膜の存在によって説明した。また、Jaccard<sup>4)</sup> や前野<sup>5)</sup> は、氷の表面電気伝導度の測定から液状膜の存在を示唆した。

一方、Fletcher<sup>6)</sup> は、理論的に、氷には特別な構造の表面層が安定に存在することを示し、 $-5^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で、いわゆる擬似液体層が氷の表面を覆っていると結論した。さらに、種々の新しい実験技術により、擬似液体層の存在を実証しようといういくつかの試み<sup>7,8)</sup>がおこなわれた。特に Kvividze ら<sup>9)</sup>によって最初に観察された核磁気共鳴吸収線は、結晶中の分子の動きと異なる表面層の分子の挙動を直接とらえたものということができる。

最近、古川<sup>10)</sup>らは偏光解析法により、擬似液体層の厚さを求め、更に結晶面依存性についても調べた。特に液状膜が存在する温度についての面方位依存性の結果は、定性的ではあるが、黒田、Lacmann<sup>11)</sup>の雪結晶の成長と晶癖に関する理論を支持するものであろう。

さて、先に記した多くの研究の結果、氷の表面は融点以下でも、ある温度範囲においてきわめて液体的な性質を持つ、特別な構造の膜で覆われているということができる。

しかしながら、この擬似液体層の動的な性質についての研究はほとんどおこなわれていない。擬似液体層特有の動的性質、すなわち、表面と内部の分子運動の違い、又は、表面がどれ程“液体的”であるかを知ることは、氷の表面の性質に直接関係する融点近傍での雪氷現象を解釈する上で重要である。

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第2902号

この見地に立って本論文では、フーリエ変換核磁気共鳴 (FTNMR) で明らかになった表面の分子の回転運動の相関時間と、自己拡散係数で特徴づけられる動的性質について述べる。

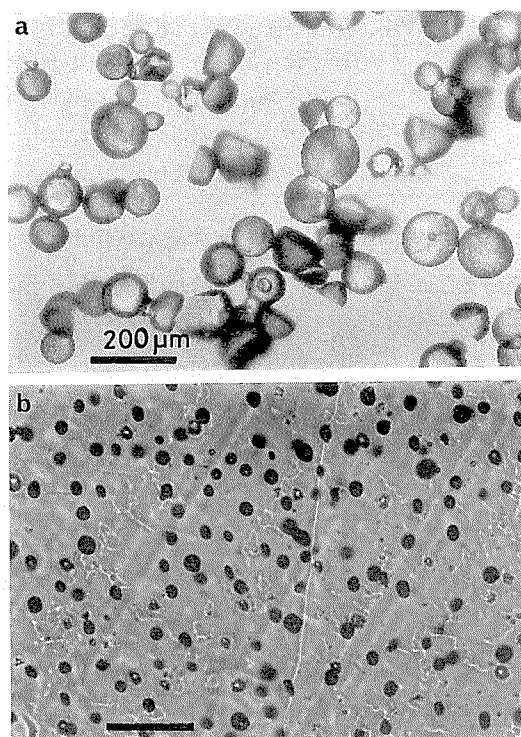
## II. 試料, 装置

水の表面の水分子の運動による核磁気共鳴 (NMR) の吸収スペクトルを得るためには、比表面積の大きな氷の試料が必要である。我々は  $-30^{\circ}\text{C}$  の低温室で霧吹から噴出された  $0^{\circ}\text{C}$  の水滴を約 2 m 自由落下させた後、清浄なテフロンシートの上で凍結させた氷の粒を試料とした。第 1 図 a は実験に用いた氷の粒の顕微鏡写真で、個々の氷球は多結晶である。これを粉末氷と呼ぶことにする。粉末の粒径が小さい程比表面積が大きく、NMR 信号に対する表面の寄与が大きいという点では好ましいが、あまり小さ過ぎると急激な焼結のために測定中の表面積変化が大きくなり、よい結果は得られない。結局第 1 図 a に示したような粒径数  $10\ \mu\text{m}$  から  $150\ \mu\text{m}$  以下の粉末氷が最適であった。また、粒径が  $200\ \mu\text{m}$  以上になると、同じ測定条件でも NMR 信号は弱くなり、同時に信号対雑音比 (S/N) も急激に低下した。

作製された粉末氷はただちに内径 4.5 mm の専用のガラス管に約 1 cm の高さになるように詰め、上端部を封じた。1 cm の高さとは試料に均一な磁場が作用する範囲である。試料管は、氷同士の焼結の進行を抑えるため、測定開始まで  $-80^{\circ}\text{C}$  以下の恒温槽内に保存された。

測定装置は日本電子製、フーリエ変換核磁気共鳴装置 (JEOL FX 100 NMR) である。これにはスピニング、および温度制御装置がついている。なお測定周波数は、100 MHz である。試料は  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  の精度で一定温度に保たれるが、各温度での測定は試料を所定の温度に 30 分以上保ち、全体が平衡温度に達した後におこなった。

NMR のスペクトルの強度と半値幅の温度依存性を調べるための測定は、粉末氷を使った実験では  $-100^{\circ}\text{C}$  から  $-5^{\circ}\text{C}$  までの昇温過程でおこなった。実験のほとんどは粉末氷を用いて外部表面での分子の運動を知ることが目的にしたが、固体内にとじ込められた気泡の表面 (内部表面) での分子の挙動との比較も試みた。このための試料はガラス管に入れた粉末氷を  $+0.5^{\circ}\text{C}$  まで昇温し表面がわずかに融けた後、直ちに  $-30^{\circ}\text{C}$  まで急冷することによって作られ



第 1 図 a: 表面による NMR 信号を得るため過冷却水滴を凍結して作った粉末氷  
b: 内部表面を調べるための微小な気泡を均一に含む再凍結氷, スケール  $200\ \mu\text{m}$

た多結晶氷である。これを再凍結氷と呼ぶ。この試料には第1図bの写真にみられるように数  $10 \mu\text{m}$  の微小な気泡が均一に分散している。

NMR による測定は、熱平衡状態で、ある方向を向いているスピンの系を強制的に外部磁場によって向きを変え、外部磁場を除去した後に再び平衡状態に戻る緩和過程を調べることである。緩和の周波数は緩和機構を反映しているため、これを調べることで分子の運動状態を知ることができる。

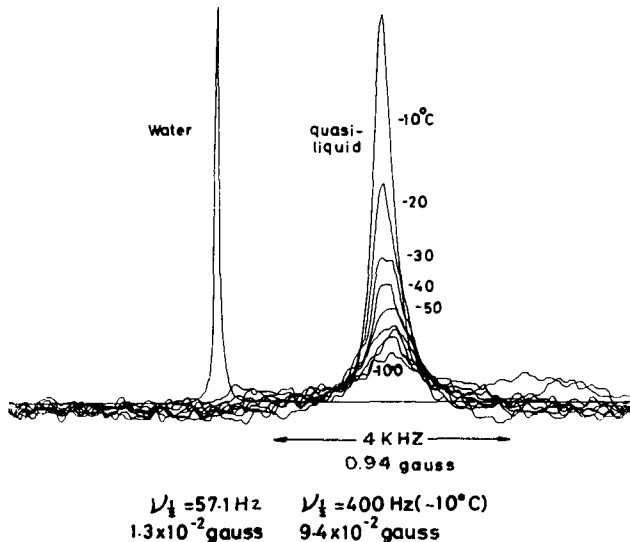
平衡状態から乱された核スピン系が、まわりの格子と平衡に達する時間をスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) といい、これを測定することにより、分子の回転運動の相関時間を求めた。また、回転系におけるスピン-格子緩和時間 ( $T_{1\rho}$ ) をラジオ周波数の関数として測定することにより、拡散係数を求めた。

### III. 結 果

#### 1. 氷の表面層からの NMR スペクトル

第2図は  $-10^\circ\text{C}$  から  $-100^\circ\text{C}$  の温度における粉末氷の表面層による NMR のスペクトルで、いずれも 200 回の積算によって得たものである。観測周波数は  $99.6\text{MHz}$ 、観測幅は  $20\text{kHz}$  である。氷の結晶固体から期待される幅の広いシグナルは観測幅  $20\text{kHz}$  の範囲内では認めることはできない。表面積の小さい粒径  $200 \mu\text{m}$  以上の粉末氷や、通常の固体氷を試料とした場合は、このような鋭いスペクトルは観測されないか、または、非常に微弱になることから、これは結晶と気体の界面(表面)または、結晶粒界にあるきわめて動き易い状態にある分子によるスペクトルと考えられる。

図から明らかなように、スペクトル強度と半値幅は温度に大きく依存している。ここでい



第2図 観測周波数  $99.6\text{MHz}$ 、観測幅  $20\text{kHz}$  で得られた氷の表面(擬似液体層)による NMR のスペクトル。左の鋭いピークは  $+5^\circ\text{C}$  の液体の水の NMR スペクトル。 $\nu_{\frac{1}{2}}$  は半値幅を示す

いわゆる氷表面の擬似液体層によるスペクトルと、通常の水のスペクトルを比較するため、同図に  $+5^{\circ}\text{C}$  の液体の水の NMR スペクトルを示した。観測周波数、観測幅は同じであるが重複をさけるため、少し左側にずらして図示してある。ただし通常の水によるスペクトル強度は非常に大きいので積算回数は、はるかに少ない。ただし分子運動の周波数特性の目安になる半値幅の比較は十分に意味のあることである。一見して通常の水のスペクトルは非常に鋭く、周波数成分が単一であることがわかる。 $+5^{\circ}\text{C}$  の水と  $-10^{\circ}\text{C}$  の擬似液体層によるスペクトルの半値幅を比較してみると、前者が  $57.1\text{ Hz}$  であるのに対して後者は  $400\text{ Hz}$  で 7 倍も大きい。

スペクトル強度は、観測周波数  $99.6\text{ MHz}$  程度で動きうる分子の数、又は、表面積が一定であると仮定すると、擬似液体層の厚さに比例する。しかしながら、この測定から層の厚さの絶対値を知ることにはできない。

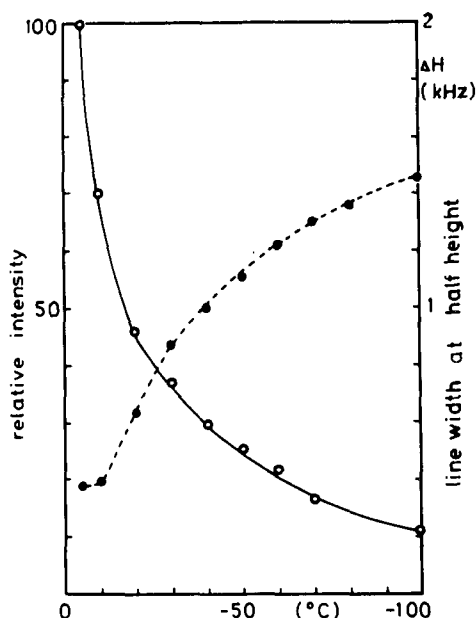
$-5^{\circ}\text{C}$  でのスペクトルの強度を 100 とし、

これで規格化した各温度における相対スペクトル強度と、半値幅の温度変化を第 3 図に示した。前節で述べたように、測定は  $-100^{\circ}\text{C}$  からの昇温過程でおこなった。 $-20^{\circ}\text{C}$  以下では、測定時間内に焼結のためにおこる表面積の変化はほとんどないと考えられる。しかし、 $-10^{\circ}\text{C}$  以上の高温では焼結が進み表面積は減少するだろう。特に  $-5^{\circ}\text{C}$  での表面積は  $-10^{\circ}\text{C}$  よりもかなり減少していると思われるにもかかわらず、 $-10^{\circ}\text{C}$  の強度は  $-5^{\circ}\text{C}$  の約 0.7 倍にまで低下した。この温度領域での強度変化が大きいのにに対して、分子運動の周波数分布を示す半値幅にはほとんど変化がないということは注目すべきである。 $-10^{\circ}\text{C}$  以下の温度では、スペクトル強度の減少に伴ない逆に半値幅は大きくなり、低温度ほど、分子運動の周波数分布が広がることがわかる。さらに、200 回の積算の結果とはいえ、 $-100^{\circ}\text{C}$  という低温度にあっても、氷の表面には、結晶中の分子とは全く異なる速度で運動している分子があることも、この観測結果から明らかになった。

## 2. スピン—格子緩和時間

粉末氷と、再凍結水で得られたスピン—格子緩和時間 ( $T_1$ ) と温度の関係を第 4 図に示す。測定温度は、粉末氷では  $-5^{\circ}\text{C}$  から  $-100^{\circ}\text{C}$ 、再凍結水では  $-2^{\circ}\text{C}$  から  $-70^{\circ}\text{C}$  である。第 4 図の各点はそれぞれの温度における 3 回の測定の平均値である。

粉末氷は半径  $100\ \mu\text{m}$  前後の氷の粒の表面での分子の運動を、また再凍結水では数  $10\ \mu\text{m}$  の気泡の表面での分子の運動を示す。試料による  $T_1$  の差は主に外部表面と内部表面での水蒸



第 3 図  $-5^{\circ}\text{C}$  のスペクトル強度を 100 として規格化した種々の温度における相対強度 (実線) とスペクトルの半値幅 (点線) の温度変化。 $-5^{\circ}\text{C}$  と  $-10^{\circ}\text{C}$  で強度は大きく変化するが半値幅はほとんど変化しない

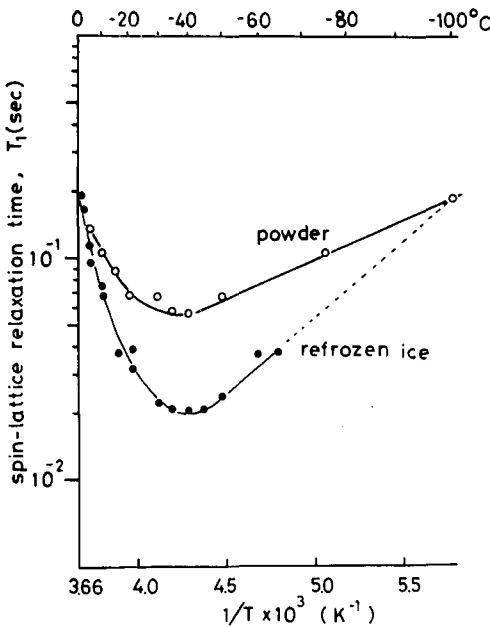
気圧の違いに基づくものと考えられる。しかし、どちらの試料でも  $T_1$  の最小値を与える温度は  $-35^\circ\text{C}$  付近である。

スピン量子数  $\frac{1}{2}$  のプロトンに対して、スピン—格子緩和時間  $T_1$  は次式で表わされる<sup>12)</sup>。

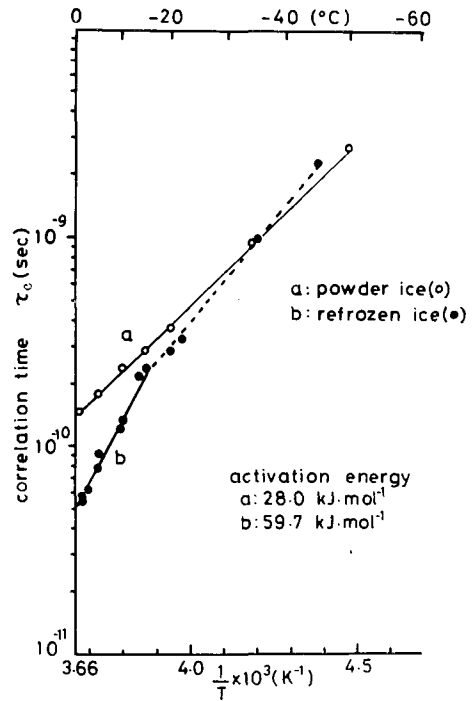
$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \cdot \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left( \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) \quad (1)$$

ここで  $\omega_0 = \gamma H_0$  は共鳴周波数,  $\gamma$  は磁気回転比,  $r$  はスピン間距離,  $\tau_c$  は分子の回転運動における相関時間である。第(1)式から,  $r$  を一定と仮定すると,  $T_1$  が最小値を与える時,  $\omega_0 \tau_c = 0.6$  であることがわかる。観測周波数  $\nu_0 = 99.6 \text{ MHz}$  ( $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ) であるから,  $T_1$  が最小値を与える温度での分子相関時間  $\tau_c$  は,  $9.58 \times 10^{-10} \text{ sec}$  となる。 $T_1$  の各温度における値が, 第4図のように実験で求められているので,  $T_1$  の最小値からスピン間距離  $r$  は(1)式から  $1.69 \times 10^{-10} \text{ m}$  と求まる。これは水分子の水素—水素間距離  $1.62 \times 10^{-10} \text{ m}$  にほぼ等しい。

この  $r$  を用い, 種々の温度で求めた  $T_1$  からその温度での分子相関時間  $\tau_c$  を求めた。その結果を第5図に示す。先に述べたように,  $T_1$  の測定においては最も高い温度でも, 粉末氷で  $-5^\circ\text{C}$ , 再凍結氷で  $-2^\circ\text{C}$  であり, 融解の可能性はない。したがって,  $0^\circ\text{C}$  での  $\tau_c$  を求めるために必要な  $0^\circ\text{C}$  の  $T_1$  の値は, それ以下の温度での  $T_1$  の実測値の外挿により求めた。第5図に示したように, 融点では, 粉末氷の表面の分子相関時間は, 再凍結氷の気泡の表面のそれより約



第4図 粉末氷と再凍結氷の表面層のスピン—格子緩和時間 ( $T_1$ ) の温度依存性。どちらの試料でも  $-35^\circ\text{C}$  付近に  $T_1$  の最小値が表われ, この温度で緩和が最も効果的におこる



第5図 表面分子の回転運動の分子相関時間と温度との関係。粉末氷 (外部表面) と再凍結氷 (内部表面) の  $\tau_c$  の差は, 表面での水蒸気圧の差にもとずくと考えられる

3倍大きい。しかし温度の低下と共にその差は小さくなり、 $-15^{\circ}\text{C}$ 以下ではほぼ同じ値になる。

第5図から求めた氷の擬似液体層における分子の回転に対するみかけの活性化エネルギーは、粉末氷では  $28.0\text{ kJ/mol}$  ( $0\sim-50^{\circ}\text{C}$ )、再凍結氷では  $59.7\text{ kJ/mol}$  ( $0\sim-15^{\circ}\text{C}$ )であった。第5図から明らかなように、融点直下では、いずれの試料でも擬似液体層中の分子の相関時間は  $10^{-10}\text{ sec}$  付近にある。これは誘電緩和から導かれた氷結晶中の分子の相関時間<sup>13)</sup>、 $10^{-5}\text{ sec}$ のオーダーより、通常の水の分子相関時間<sup>14)</sup>である  $10^{-12}\text{ sec}$ にはるかに近い値である。 $0^{\circ}\text{C}$ で擬似液体層の分子相関時間  $1.4\times 10^{-10}\text{ sec}$ は通常の水の分子相関時間  $5.5\times 10^{-12}\text{ sec}$ の25倍である。すなわち、擬似液体層中では水分子は液体の水の中の  $\frac{1}{25}$ の振動数で回転運動していることになる。

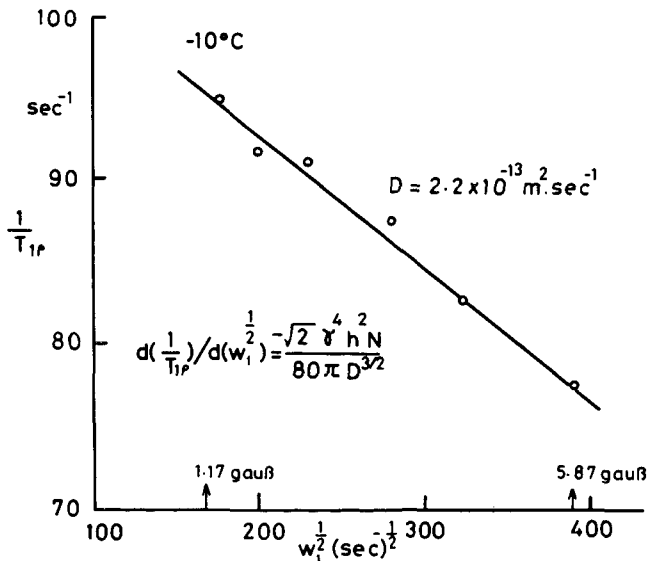
### 3. 擬似液体層の拡散係数

緩和の起こる周波数の違いから、緩和の機構を知ることができる。回転系におけるスピン-格子緩和は、前節で述べた実験室系におけるスピン-格子緩和よりさらに3~4桁低いラジオ周波数領域 ( $100\text{ kHz}$ 以下)で起こる分子の並進や拡散による緩和過程である。

スピン  $\frac{1}{2}$ の核に対する回転系におけるスピン-格子緩和時間  $T_{1\rho}$ はラジオ周波数  $\omega_1$ と、拡散係数、 $D$ を使って次式のように表わされる<sup>15)</sup>。

$$\frac{d\left(\frac{1}{T_{1\rho}}\right)}{d(\omega_1^{1/2})} = \frac{-\sqrt{2} \gamma^4 h^2 N}{80\pi D^{3/2}} \quad (2)$$

ここで  $\gamma$ は磁気回転比、 $h$ はプランク定数、 $N$ は単位体積中のスピンの数で  $6.68\times 10^{28}$ 個/ $\text{m}^3$ である。第(2)式からわかるように、ラジオ周波数  $\omega_1$ の関数として  $T_{1\rho}$ を求め、 $\frac{1}{T_{1\rho}}$ と  $\omega_1^{1/2}$ の関係をプロットすると、その勾配から自己拡散係数  $D$ が求まる。第6図には  $-10^{\circ}\text{C}$ で求めた



第6図 回転系のスピン-格子緩和時間の逆数  $\frac{1}{T_{1\rho}}$ を縦軸に、ラジオ周波数  $\omega_1$ の $\frac{1}{2}$ 乗を横軸にプロットすると、グラフの勾配は自己拡散係数、 $D$ を与える。 $-10^{\circ}\text{C}$ の例

$\frac{1}{T_{1p}}$  と  $\omega_1^2$  の関係の一例を示した。同様の方法で  $-1.5^\circ\text{C}$  から  $-20^\circ\text{C}$  の温度範囲で求めた擬似液体層の水分子の拡散係数を第1表に示す。各温度における値は3~4回の測定値の平均である。

拡散の活性化エネルギーを求めるため、実験で求めた擬似液体層の拡散係数を、絶対温度の逆数との関係でプロットしたのが第7図である。これから拡散のための活性化エネルギーは  $23.5 \text{ kJ/mol}$  ( $0.24 \text{ eV}$ ) となる。擬似液体層の拡散係数と活性化エネルギーを氷または通常の水のそれと比較するために、板垣<sup>16)</sup> による単結晶中での拡散係数と活性化エネルギー、Kuhn と Thürkauf<sup>17)</sup> が  $-1.8^\circ\text{C}$  で求めた多結晶氷の拡散係数、及び液体の水<sup>14)</sup> のそれらの値を同図に記入した。

擬似液体層の自己拡散係数は絶対値で液体の水 ( $+5^\circ\text{C} \sim +20^\circ\text{C}$ ) より約4桁小さい。しかし  $-1.8^\circ\text{C}$  での多結晶の約30倍であり  $-10^\circ\text{C}$  で比較すると単結晶のそれより約100倍大きな値になる。拡散のための活性化エネルギーについてみると、擬似液体層では  $23.5 \text{ kJ/mol}$  で液体の水の約1.24倍であるが、単結晶氷の  $63.1 \text{ kJ/mol}$  の約  $\frac{1}{3}$  である。

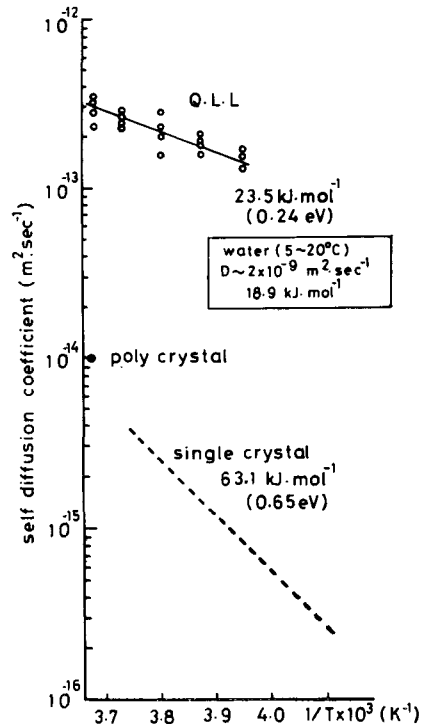
#### IV. 考 察

粉末氷の NMR 信号の強度は粒径に大きく依存した。実際われわれの測定において、粒径  $200 \mu\text{m}$  以上の氷の粒を使用すると、 $-10^\circ\text{C}$  という高温度でも信号は非常に弱く、S/N 比も悪い。

氷球は多結晶氷であるが、粒界面積は粒径によらずほぼ一定であった。したがって第2図の NMR 信号は主に外部の自由表面によるもので、このばあい結晶粒界からの寄与はきわめて少ないと考えられる。大伴と若浜<sup>18)</sup> は  $-0.3^\circ\text{C}$  という融点に近い温度で結晶粒界に融解相があることを示した。また、彼等は再結晶の速度から結晶粒界における拡散係数を計算し、 $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sec}$  という値を出した。これは、今回の実験で得た擬似液体層の拡散係数よりおよそ2桁も大きい。ただし、われわれの測定における最高温度は  $-1.5^\circ\text{C}$  で、かつ試料も十分焼鈍したものであるから、いわゆる融解が起きる可能性はほとんどない。これに対して大伴<sup>18)</sup> らの拡散係数の値は歪を与えた氷の再結晶速度から求めていること、また温度がきわめて融点に近いことが拡散係数の値を大きくする要因になっていると考えられる。今後は外部表面と結晶粒界の動的性質の違いについての研究も必要であろう。

第1表

Temperature	Diffusion Coefficient
$-1.5^\circ\text{C}$	$3.08 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{sec}$
$-5^\circ\text{C}$	$2.55 \times 10^{-13}$
$-10^\circ\text{C}$	$2.15 \times 10^{-13}$
$-15^\circ\text{C}$	$1.79 \times 10^{-13}$
$-20^\circ\text{C}$	$1.35 \times 10^{-13}$



第7図 擬似液体層の自己拡散係数と絶対温度の逆数。比較のため単結晶、多結晶、液体の水の値も示した



-10°C以上の温度では粒子間の焼結が促進され表面積が減少するので、第3図に示した温度による相対強度の変化を直接擬似液体層の厚さの温度変化とみなすことはできない。特に-5°Cでは焼結による表面積の減少は大きいと思われる。かりに、焼結の効果がなく、表面積が一定であればこの温度での強度はもっと大きくなるだろう。それにもかかわらず-10°Cの強度は-5°Cのその0.7倍に減少した。これに対して、スペクトルの半値幅はこの温度領域ではほとんど変化していない。-5°Cから-10°Cの間の半値幅の変化の様子は強度の減少に伴い半値幅が増大する-20°C以下のスペクトルとは異なる。すなわち、-5°Cと-10°Cの間ではスペクトルの強度に寄与する分子の数(擬似液体層の厚さ)だけが変わりそれらの動的性質にはあまり変化がないことを示している。

今回の実験で-100°Cという低い温度でもNMRシグナルが観察されたことは、このような低温度でも氷の表面には結晶固体中の分子よりはるかに速く動きうる分子があることの実証でもある。Hale<sup>19)</sup>らはモンテカルロ法による表面構造の研究で-70°C付近でも最上層の分子の配列は“liquid-like”な性質を示す不規則な構造をしていることを示した。これは低温度でもNMRのシグナルが観察されるという我々の結果とも一致する。しかし、たとえNMRのシグナルが観察されたとしても、このような低い温度で、いわゆる擬似液体の層が存在するとはいえないだろう。

NMR信号の強度に寄与する動きやすい分子の数は、温度のみならず表面の結晶方位や、面の完全度などにも依存する。今回の結果は、液状膜が出現する温度に関して古川<sup>10)</sup>の偏光解析の結果とは大きく異なる。この相違は、もちろん結晶表面の状態にもよるだろうが、それ以上に、実験方法における検出感度の差とみるべきであろう。

NMR法によっては“何個の動きやすい分子が集まれば、氷の表面が液体的性質を示すか?”という疑問には答えることができない。しかしながら氷の表面の分子の回転運動の周波数や拡散係数を求めることにより、液体的といわれてきた表面の動的性質がどの程度固体又は液体の水と異なるか、または類似しているかということに一つの解答を与えるものと思われる。

擬似液体層の分子の回転に対する相関時間は、氷結晶中のそれより、液体の水に非常に近かった。しかし、拡散係数は単結晶の氷よりも2桁程度大きい、水より4桁も小さい。この事実は、氷の表面が擬似液体的であると同時に、長周期構造はないが、回転の自由度の大きい欠陥を多量に含んだ擬似固体ともいえる構造であることを予測させる。

## V. ま と め

フーリエ変換核磁気共鳴により、氷の表面の分子の回転の相関時間と自己拡散係数を求め擬似液体層の動的性質について調べた。

表面の分子の回転運動に対する相関時間は $10^{-10}$  secのオーダーで、結晶中の分子の相関時間より約5桁も小さい。言い換えれば、 $0^{\circ}\sim -20^{\circ}\text{C}$ の温度領域では、結晶中の分子より $10^5$ 倍も大きい振動数で運動している。この値は $0^{\circ}\text{C}$ の液体の水の振動数の $\frac{1}{25}$ に相当し、分子の回転という点では液体の水に非常に近い性質をもつといえることができる。

また分子の並進運動による自己拡散係数を $-1.5^{\circ}\text{C}\sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲で測定し、およそ $3.1\times$

$10^{-13}$  m<sup>2</sup>/sec から  $1.4 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/sec という値を得た。これは液体の水の自己拡散係数  $2 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/sec より4桁も小さい値であるが、単結晶氷より約100倍、多結晶の氷よりは約30倍大きい。なお、拡散のための活性化エネルギーは液体の水のわずか1.24倍である。

分子の回転運動における相関時間と、自己拡散係数を液体の水、および結晶固体のそれらと比較すると、いわゆる擬似液体層は、多量の欠陥を含むために長周期構造がなく、回転の自由度の大きい構造を持つということが出来る。多くの点で擬似液体層は固体と液体の中間的性質をもつ。しかし、いかに融点に近づいても液体の水とは明らかに異なる性質を有している。

終りに本論文を校閲して下さった応用物理部門鈴木義男教授に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) Weyl, W. A. 1951 Surface structure of water and some of its physical and chemical manifestations. *J. Colloid Sci.*, **6**, No. 5, 389-405.
- 2) Nakaya, U. and Matsumoto, A. 1953 Evidence of the existence of a liquid like film on ice surfaces. U. S. Army Snow, Ice and Permafrost Res. Rept. **4**, 1-6.
- 3) Jellinek, H. H. G. 1967 Liquid-like (Transition) layer on ice. *J. Colloid and Interface Sci.*, **25**, 192-205.
- 4) Jaccard, C. 1966 Electrical conductivity of the surface layer of ice. In *Physics of Snow and Ice*, (H. Ôura, ed.) 170-179.
- 5) Maeno, N. 1972 Measurements of surface and volume conductivities of single ice crystals. In *Physics and Chemistry of Ice*, (E. Whalley et al. ed.) 140-143.
- 6) Fletcher, N. H. 1968 Surface structure of water and ice. *Phil. Mag.*, **18**, 1287-1300.
- 7) Nason, D. and Fletcher, N. H. 1975 Photoemission from ice and water surfaces: Quasi liquid layer effect. *J. Chem Phys.*, **62**, 4444-4449.
- 8) Golecki, I. and Jaccard, C. 1978 Intrinsic surface disorder in ice near the melting point. *J. Phys., C: Solid State Phys.* **11**, 4229-4237.
- 9) Kvlividze, V. I., Kiselev, V. F. Kurzaev, A. B. and Ushakova L. A. 1974 The mobile water phase on ice surfaces. *Surface Sci.*, **44**, 60-68.
- 10) Furukawa, Y., Kuroda, T. and Yamamoto, M. 1986 Ellipsometric study of the transition layer on the surface of an ice crystal. In *Abstracts, VIIth Symposium on the Physics and Chemistry of Ice*, 249-251.
- 11) Kuroda, T. and Lacmann, R. 1982 Growth kinetics of ice from the vapor phase and its growth forms. *J. Crystal Growth*, **56**, 189-205.
- 12) 例えば, Slichter, C. P. 1980 *In The Principle of Magnetic Resonance*, Second Revised and Expanded Edition, Springer Press, 397 pp.
- 13) Auty, R. P. and Cole, R. H. 1952 Dielectric properties of ice and solid D<sub>2</sub>O. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1309-1314.
- 14) Eisenberg, D. and Kauzmann, W. 1969 *In The structure and properties of water*, Oxford Clarendon Press. 296 pp.
- 15) Burnett, L. J. and Harmon, J. F. 1972 Self diffusion in viscous liquid: Pulsed NMR measurements, *J. Chem. Phys.*, **57**, No. 1, 1293-1297.
- 16) Itagaki, K. 1967 Self diffusion in ice single crystal. *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 427-431.
- 17) Kuhn, W. and Thürkauf, M. 1958 Isotopentrennung bei Gefrieren von Wasser und Diffusionskonstanten von D<sub>2</sub><sup>18</sup>O in Eis. *Helv. Chim. Acta*, **41**, 938-971.
- 18) Ohtomo, M. and Wakahama, G. 1983 Growth rate of recrystallization in ice. *J. Phys. Chem.* **87**, 4139-4142.

- 19) Hale, B. N. and Han, K. K. 1986 *In Abstracts, VIIth Symposium on the Physics and Chemistry of Ice*, 273-274.

### Summary

An aggregate of small ice particles less than  $150\ \mu\text{m}$  in diameter (Fig. 1 a) was studied with a high-resolution NMR spectroscope operated at 100 MHz and equipped with a spin locking unit and a temperature controlling unit. The ice particles were prepared at  $-30^\circ\text{C}$  by freezing sprayed water droplets.

Obtained NMR spectra at various temperatures were shown in Fig. 2. The sharp signals were considered to be caused by the so-called quasi-liquid layer on an ice surface, because no such sharp signals were detected for a bulk ice or even an aggregate of ice particles larger than  $200\ \mu\text{m}$  in diameter.

The relative intensity and the line width of the signals were shown in Fig. 3 against temperature. The line width was shortest at  $-5^\circ\text{C}$  and  $-10^\circ\text{C}$ , and then increased with lowering temperature. The shortest line width, however, was about 7 times that of water at  $+5^\circ\text{C}$ .

Using the inversion recovery method, the spin lattice relaxation time  $T_1$  was measured of the aggregate and also of an ice sample containing a large number of tiny air bubbles (Fig. 1 b). The results were shown in Fig. 4. The difference in  $T_1$  of the two samples was probably due to the difference in water vapor pressure.

Theoretically,  $T_1$  for proton is expressed as eq. (1), where  $\omega_0$  is the resonant frequency,  $\tau_c$  the correlation time for rotational molecular motion and  $r$  the spin to spin distance. If  $r$  is assumed independent of temperature, it can be shown from eq. (1) that  $T_1$  is minimum for  $\omega_0\tau_c$ , which is about 0.6, or in the present case for  $\tau_c$ , which is about  $9.58 \times 10^{-10}$  sec, as  $\omega_0$  is  $6.28 \times 10^8$  rad sec $^{-1}$ . Using these values of  $\omega_0$  and  $\tau_c$  and the minimum value of  $T_1$  seen in Fig. 4, we determined the value of  $r$ , which then used to determine  $\tau_c$  from the value of  $T_1$  other than the minimum. The results were shown in Fig. 5. They are of the order of  $10^{-10}$  sec, which is closer to the correlation time of water (order of  $10^{-12}$  sec) than to that of ice (order of  $10^{-8}$  sec).

The spin lattice relaxation time in a rotating frame,  $T_{1\rho}$ , which is related to the radio frequency,  $\omega_1$ , and the self-diffusion coefficient,  $D$ , from eq. (2), was measured of the sample using the spin locking method. Using eq. (2),  $D$  was determined from such a plot of measured  $1/T_{1\rho}$  against  $\omega_1$  as typically shown in Fig. 6 for temperature of  $-10^\circ\text{C}$ . The obtained values of  $D$  at temperatures between  $-1.5^\circ\text{C}$  and  $-20^\circ\text{C}$  are listed in Table 1. They are smaller than those of water by four orders, but larger than those of a single crystal of ice by two orders.

The activation energy for diffusion was evaluated to be 23.5 kJ/mol from the temperature dependence of  $D$  shown in Fig. 7. It is slightly larger than that of water and about one third that of single crystal of ice.

In the present experiments, the NMR signal was observed even at a temperature as low as  $-100^\circ\text{C}$ , indicating that some surface molecules can rotate at a much higher frequency than in bulk ice. However, this does not necessarily mean that they make up a quasi-liquid layer, which will require a certain number of such movable molecules.