



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	宇宙の水の謎に迫る : 低温高圧下の構造相転移について
Author(s)	深澤, 裕
Description	3章 惑星における氷の物質と化学
Citation	低温科学, 66, 159-167
Issue Date	2008-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/34724
Type	departmental bulletin paper
File Information	FUKAZAWA.pdf





宇宙の氷の謎に迫る

—— 低温高圧下の構造相転移について ——

深澤 裕 日本原子力研究開発機構

氷を構成する水分子の動きは低温で緩慢になる。この為、冷たい宇宙の氷の結晶構造について考える際に、温度と圧力に加えて、時間を考慮する必要がある。現在急速に発展している中性子ビーム技術を利用することで、この点を明らかにし、宇宙氷の構造の全容を理解したい。本稿では、計画中の低温高圧下における氷の構造相転移の研究を解説しながら、宇宙に存在する氷の素性について考察する。宇宙には、通常目にする氷とは異なる水素の配置が揃った秩序化した氷が広く存在すると考えている。

1. 中性子ビーム施設の今

日本原子力研究開発機構（原子力機構）では、米国テネシー州のオークリッジ国立研究所（Oak Ridge National Laboratory: ORNL）に設置の研究用原子炉（High Flux Isotope Reactor: HFIR）のビームポートを利用して、中性子散乱に関する国際協力研究（US-Japan collaboration）を展開している。HFIRは、原子力機構が東海村で運用する研究用原子炉（Japanese Research Reactor Three: JRR-3）の5倍程の出力（85 MWatt）を持つ、世界最強レベルの中性子ビームを生み出す原子炉である。約10台の分光器が設置されており、それらを使って年間200人以上の研究者が中性子散乱の実験をしている。原子力機構は、US-Japan collaborationに基づいてHFIRに高感度の検出器を広角に並べた回折装置（Wide Angle Neutron Diffractometer: WAND, 図1）を設置し、世界中の研究者に利用の機会を提供してきた。高出力の原子炉と高感度の検出器という組み合わせによって、物質の状態変化を逃さず発見出来るのがWANDの特色である。

ORNLは、HFIRをこの先40年運転すると宣言し、かつ、加速陽子の破砕（spallation）で発生される中性子を利用した、より強い中性子ビームを取り出せる中性子源（Spallation Neutron Source: SNS）を建設した。2008年には約20台の分光器がSNSで動き出す。

オークリッジは、HFIRの実績とSNSでの新展開によって、質と量が共にそろった中性子散乱研究の中心地になってきた。様々な分野から研究者と技術者がORNLに集まっており、氷の研究で有名な研究室のあるカナダのNational Research Councilに居た筆者の友人も、ORNLに就職し、SNAPという高圧を発生させる中性子用の実験装置をSNSに作っている。また、Joint Instituteというインテリジェンスを担う組織が設けられ、惑星科学を含めた様々な分野の研究の重要性を分析し、広

い分野で中性子が利用されることを推進する仕組みが作られている。

2. 中性子による氷の研究

筆者は、US-Japan collaborationに基づいてWANDの改良を行うとともに、宇宙の氷が如何なる構造を有するのか明らかにすることを目的とした氷の研究をWANDで実施してきた。氷中の水素が低い温度でゆっくりと揃う過程を観察することに成功し、水素が揃う条件の分析に基づいて、宇宙に水素の揃った強誘電体の氷が存在することを提唱している¹⁾。特に、冥王星には強誘電体の氷が大量に存在すると考えて、観測や探査による実証を提案した。この提案は、インターネットやサイエンス誌に紹介された²⁾こともあって、ORNLで関心がもたれている。国内でも新聞等で報道された³⁾。現在、SNAPチームの協力を受けてHFIRとSNSにて氷と



図1：米国オークリッジ国立研究所の研究用原子炉HFIRに設置した広角中性子回折装置（Wide-Angle Neutron Diffractometer: WAND）。青色の部分がWAND、オレンジ色の部分はHFIRの遮蔽体。図中の人物は、US-Japan Collaborationを担当するJ. A. Fernandez-Baca博士。

惑星の研究をすすめている。

我が国においても、東海村で JRR-3 を稼働して中性子散乱実験を進めるとともに、2008 年より SNS と同レベルの大強度中性子ビームが取り出し可能な加速器施設 J-PARC (Japan Proton Accelerator Research Complex) で中性子散乱実験が可能になる。中性子科学分野をリードしてきた英国も、先行して稼働してきた加速器施設 ISIS の高度化を決定した。日、米、英の三カ所の中性子源施設の本格稼働により、今後、中性子ビームは X 線やレーザーのように世界中で普通に利用されるビームとなるだろう。

中性子ビームの最大の特徴は、図 2 で示すように、水素原子の状態を詳しく分析することが可能な点にある。中性子は原子核と同程度の大きさで、物質に入射した中性子ビームは核によって散乱して方向やエネルギーを変える性質があり、X 線のように電子が多い程強い散乱が得られるという訳ではない。この為、水素(特に重水素)の様な軽元素の測定に向いている。水は水素原子と酸素原子の塊といえるが、いずれの原子も、中性子ビームの特長をうまく利用出来る対象なのである。日常目にする水の構造は、Bragg が X 線で調べたが明らかにすることは出来ず、Pauling が 1930 年代に構造モデルを提案した⁴⁾ものの、原子炉での精密な中性子回折実験手法が確立する 1950 年代まで確認出来なかった。Pauling の構造モデルの実験的証拠を得たのが ORNL で中性子の研究を進めていた Peterson と Levy である⁵⁾。中性子は水の研究に不可欠なのである。

今後、日米英で急速に発展している中性子ビーム技術を用いることで、試料の体積が少なくて調べることの出来なかった物質の研究が可能になる。中性子回折実験では数グラム程度の一様な試料がこれまで必要だった。ここ数年以内に、超高圧セルやガス加圧装置、真空蒸着装置に僅かに封入させた状態の水分子凝集系の構造が明らかになるだろう。

水分子に関わる基礎研究として、水の構造研究は重要であることに加えて、太陽系に存在する水を実験室で模擬してその構造を調べる研究に注目が集まるのではないだろうか。というのも、今後 10 年程で、天王星、海王星、冥王星、カイパーベルト天体といった水を主たる構成要素とした惑星、天体の素性が、惑星探査で調べられるからである。天体観測技術の発展も著しく、我が国も建設を進めている超大型電波望遠鏡 (Atacama Large Millimeter/submillimeter Array: ALMA) では冥王星等の水の天体の温度分布を明らかにすることが出来る。これにより、冥王星に存在する水の温度圧力条件が非常に正確

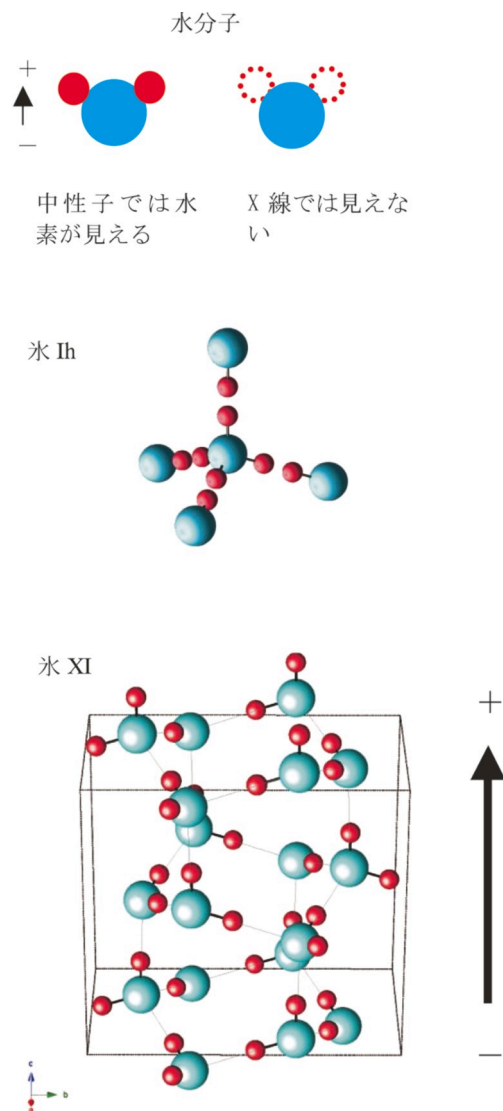


図 2：水の構造。酸素原子を水色、水素原子を赤色で示す。

にわかる。中性子による水の構造相転移の研究は、水の物性に興味を持つ研究者が水分子の物理化学の視点から取り組んできたが、現在、惑星科学や宇宙物理学の分野との関わりが大きくなってきた。

3. 冷たい宇宙に存在する水

地球は水惑星と呼ばれる。液体の水が豊富に存在するからである。一方、宇宙では、ほとんどの水分子が固体の水を形成する。そして、長い宇宙の歴史の中で、水は至る所で存在してきた。例えば、宇宙空間に漂うガスが収縮した分子雲には水の微粒子が存在する。今から 40 億年以上前に形成された原始の太陽系においては、低温領域に水微粒子が豊富に存在したと考えられている。この

氷微粒子は合体を繰り返して大きな氷の塊となり、惑星の重要な構成要素になった。現在、太陽から十分に離れた惑星、衛星に氷が融けることなく大量に存在する。

これらの氷塊、氷の惑星・衛星、即ち氷天体は、生命が必要とする水、水分子が長い宇宙の歴史のなかでどのように存在してきたのか今に伝えてくれる重要な手がかりである。惑星探査や天体観測の技術の進歩に伴って、氷天体が至る所に存在することが明らかになってきた。冥王星の様な氷天体が太陽系の外縁に無数に存在している。

冥王星は直径 2 キロメートル程の氷の塊である (図 3)。この氷の塊は、如何なる結晶構造の水で構成されているのだろうか？冥王星の表面温度は約 30-60 K、天体内部の圧力は 2 GPa 程度である。従って、実験室で普通の水から氷を作り、それを 30-60 K まで冷やして構造を調べたり、さらにその氷をピストンで圧力 2 GPa 程度まで加えて構造を調べたりすれば、即座に冥王星の氷を表面から内部まで全て調べたことになると思われるかもしれない。しかしながら、以下に述べるようにそうとは限らないのである。

4. 低温で緩慢になる氷の構造相転移

水を零度以下にすると、それまで無秩序に存在することが出来た酸素原子が規則的な配置を取り、図 2 の様な結晶の氷となる。この氷は、多数ある氷の構造の中の一つ目で、かつ酸素原子が六角型を作って結晶を構成することから氷 Ih (Ice one, hexagonal) と呼ばれる。この酸素原子には二つの水素原子が隣接する。水素原子は酸素と酸素の間に一つ存在する。以上の二つの条件 (アイ

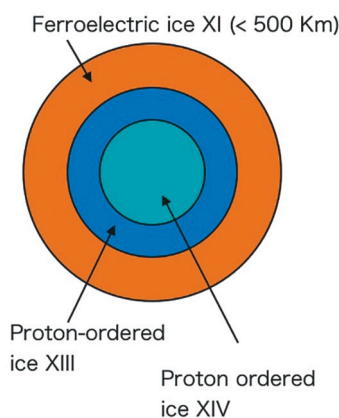


図 3：低温下で存在する氷天体のモデル。表面は厚い強誘電体の層に覆われ、内部には二種類の水素秩序氷が存在すると予測。

スルールと呼ばれる) を満たしながら水素原子はその位置を変えることが出来る。酸素原子間の 2 つの可能な位置のどちらかに存在する。誘電率に関する研究から、氷の結晶の中で水分子の向きはデバイ分散型の応答をすることがわかっており、換言すると、水分子は向きを変えたり水素が別の場所に移動したり出来る。先に紹介の ORNL で行われた中性子回折の実験から、水素原子はこの 2 つの位置に 1/2 の確率で存在することが確認されている。即ち、水素原子は時間と共に位置を変えながら、すべての存在可能な位置に同じ 1/2 の確率で存在する。このように、水素原子が 2 つの位置のどちらにも存在可能な状態を無秩序配置と呼んでいる。

氷の温度を下げていくと、氷 Ih の水素の動きは遅くなる。実験室の時間スケールだと、150 K 程から動きが緩慢になり、90 K 程の温度になると、数日の時間スケールではほとんど動きが見えない。この為、実験室で作る氷 Ih は、150 K 以下の温度では水素原子が安定な位置に到達することが出来ない。言い換えると、氷 Ih を冷やしていくと、無秩序配置を保ったまま水素原子が次第に動きづらくなってそのまま停止する。

この結果、氷 Ih の水素原子は低温でも無秩序状態を保ち続けることになる。0 K 近傍でも、水素原子は酸素間の 2 つの位置に 1/2 の確率で存在することが中性子の実験で確認されている。氷 Ih は凝固点以下 0 K 近傍まで、水素の無秩序配置に起因した 3.4 J/K のいわゆる残余エントロピーを持つという Pauling のモデルが成立する。

氷 Ih が 0 K で残余エントロピーを有することは、温度が 0 K で配置のエントロピーがゼロになるという熱力学第三法則に反する現象である。今後、より 0 K に近い実験が実施されて、配置のエントロピーがゼロになる、即ち、水素原子が酸素原子間における 2 つの位置のどちらか片方だけに存在する構造(水素秩序構造と呼ばれる)が出現される可能性は否定出来ない。しかしながら、水素秩序構造の自由エネルギーの見積もりから、無秩序状態から秩序状態への変化は 60-70 K であることがおよそ示されている。従って、氷の温度下げていくと、本来は 60-70 K 程で水素秩序構造へ変化するのだけれども、水素が動かないので、その状態に変化することが出来ないと考えるのが妥当である。この概念は、Pauling モデルが提唱されてから言葉を変えて繰り返し議論されている⁶⁾が、Eisenberg と Kauzmann が明瞭に解説した⁷⁾。

以上の様に、氷は、150 K 以下から原子分子の動きが緩慢になるので、本来なら存在すべき安定な構造に変化しづらくなる。このことは、宇宙で非常に長い時間 150 K 以下で経過した氷ではゆっくりとした構造変化が実現し

ており、実験室で温度を下げて直ぐに調べた氷の構造とは異なる可能性を示唆している。そして、次に示す氷 Ih の低温安定相の存在によって、この可能性は一層高まる。

5. 氷 Ih の低温安定相 — 氷 XI —

上記の描像は、誘電率と熱測定の実験に基づいて、1972 年に 0.1 M の水酸化カリウムを含有した氷を低温で数日間経過させると 70 K 付近で水素秩序構造と思われる状態に相転移したとの報告⁸⁾で、より確かになった。水酸化カリウムは氷結晶の中で、 K^+ と OH^- として存在し、 OH^- は水分子と置換する。この結果、一つの酸素原子に二個の水素原子が隣接するという条件と、水素原子が酸素と酸素の間に一つ存在するという条件が満たされなくなり（水素が酸素間に存在しない状態は L 欠陥と呼ばれる）、アイスルールが破れる。この結果、周りの水素原子が移動しやすくなり（図 4）、通常の氷では水素が動かなくて発生しなかった水素秩序構造に転移できる。

水酸化カリウムを含有した氷の物性は、比熱の実験から大変詳しく調べられて、その結果、一次相転移の存在を示す明瞭な発熱が発見された⁹⁾。この新たな状態は氷 XI (Ice eleven) と名づけられた。この時点で、10 種類の氷の構造が既に知られていたからである。ところが、氷 XI 存在の直接的な証拠は重水素の配置を検出できる中性子回折実験で得られるべきであるものの、過去の多数の中性子回折の結果は、1 個の KOH 分子の周りに直径 40 Å の水素秩序領域（水分子約 30 個分）が発生したことを示しており、かつ解析の確からしさを示す R 因子（測定値と計算値の差を測定値で割った値で、この値が低い場合に正確な原子配置が得られたと判断される。）も約 24% と非常に高く¹⁰⁾、水素原子が秩序化した配置の証拠が得られたとはいいい難かった。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

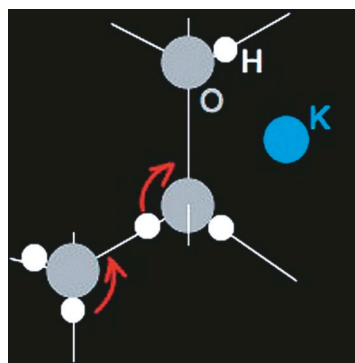


図 4：氷中の欠陥と水素原子の移動。

に考えられ、この秩序領域が通常の氷 Ih の低温安定相であるのかについて、より慎重な検討が必要との意見が氷 XI の生成に携わる研究者から挙がっていた¹¹⁾。また、中性子の実験では複数の回折ピークの出現が期待されるのに対し、回折実験ではピーク分離等のデータが得られるばかりで、水素秩序化の決定的な構造的証拠を得ることはなかった。氷 XI の研究に関する経緯は小文¹²⁾に詳しく解説しているのだが、その時点ではまだ秩序領域が小さな氷 XI しか生成に成功していなかった^{13,14)}。本文では、解説を執筆した後、ごく微量の不純物の添加でも非常に大きな氷 XI が得られたことについて以下に説明する。

筆者は、WAND の改良に携わる中で、粉末中性子回折の時間分割測定を行う為の開発を行った。従来は水素原子の座標を測定するのに数時間以上要するところを 1 分レベルまで短縮することに成功した。また、広い散乱角度範囲の回折プロファイルを時間分割で連続的に測定して、同時に原子座標（酸素と水素がどこに存在するのかを示す 3 次元のデータ）や温度因子（各原子が安定位置からどのくらい広がりをもって存在出来るのかを示す量）といった結晶構造に関するパラメーターをその場で導出するシステムを構築した。この結果、氷結晶の構造パラメーターの時系変化が分析可能となり、特に、水素原子の配置が時間と共に変化していく様子がこれまで以上に詳しく見えるようになったのである。

そこで、水酸化カリウムを含有させた氷の中性子回折の時間分割測定を 1 週間連続で実施したところ、僅かな不純物を含ませた（約 5 万個の水分子の中に水酸化カリウム分子を 1 個混ぜた）氷結晶の中に、大きな（水分子 3 万個分の）氷 XI が 1 週間かけて発生したことを示す証拠が得られた（図 5, 6）¹⁾。これは、KOH に起因した歪が影響を及ぼすのではなく、Ih であった氷が水分子本来の性質によって XI へ変化したことを意味する。従って、不純物として加えた水酸化カリウムから生ずる OH^- は、氷 XI への変化に要する時間を短縮させる触媒として作用している。この点は、同様のメカニズムで OH^- を発生させる水酸化ナトリウム、水酸化リチウムを添加させた水でも確認した。ユーザーが少なくなる感謝祭やクリスマスシーズンを利用して計 3 ヶ月間 WAND を独占使用し、1 週間の連続測定を複数の試料で様々な温度条件にて実施した。中性子回折の実験として長期の独占利用は異例のことである。また、水酸化カリウムの水溶液を普通に冷却して得られる氷の場合、結晶化の際に不純物を排出する為カリウムの濃度にむらが発生するが、本研究では水溶液の霧を 77 K で急冷させて粉末の水を作

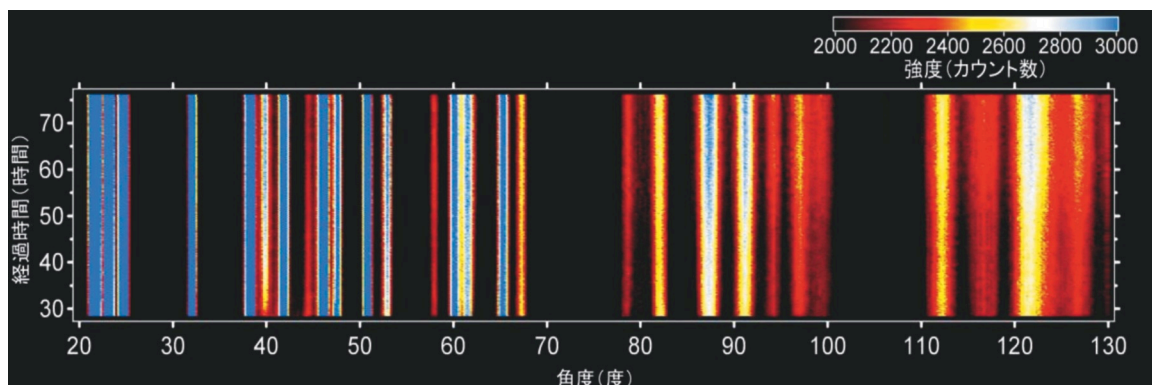


図5：時間分割で測定した氷の中性子回折の一例。横軸は氷に入射した中性子線と散乱した中性子線がなす角度、縦軸は測定を開始してから経過した時間、散乱した中性子の数を濃淡で表した。40度に着目すると、時間の経過に伴って次第に白く変化しているのがわかる。この角度には普通の氷からの散乱は存在しないので、この変化は、強誘電体の氷が発生して次第に成長していることを示す。米国オークリッジ国立研究所の原子炉 HFIR に機構が設置した中性子回折装置 WAND による成果。

り、その氷を 150 K 以上に温度を上げて微量のカリウムを均一に添加させた氷粉末を得た。図2に氷 XI の結晶構造を示す。氷 XI は、図の矢印で示すように水素の多い側はプラスで、少ない側はマイナスに偏った強誘電体の氷である。図の上下で 2.1 eV の電位差を持っており、電気的性質が通常の氷とは全く異なる。

6. 宇宙における氷 XI の存在

通常の氷は、完全な結晶体として存在することはあり得ず、水分子 H_2O の欠陥として僅かながら OH^- と L 欠陥が含まれている。従って、不純物を含まない氷でも、氷自体がもつこの種の欠陥により、時間をかけて氷 XI が発生するのではないだろうか。欠陥濃度の比から、発生に要する時間を見積もると 1 万年程度になる（図6の上の横軸）。この点は、現在、欠陥濃度を変えて氷 XI 発

生の時間を調べており、その結果から、近い将来正確な推定を行いたい。しかしながら、1 万年という推定時間が桁で変わったとしても、137 億年の宇宙の歴史から見てそれはほんの一瞬である。従って、宇宙では日常で目にする普通の氷 Ih とは異なる氷 XI が生成されていると考えるのが自然であろう。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 の温度範囲で 1 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氷は氷 XI であると予測される。天王星、海王星、冥王星はこの条件に合致するので、強誘電体の氷 XI が存在すると考えられる。

氷 XI の微粒子では、結晶全体としてもプラスとマイナスに電荷が偏る。このため、氷同士が静電気を及ぼし合うことになる。原始太陽系に存在した数ミクロン程度の氷 XI は、静電気で合体成長したり、周りの電子やイオンを引き付けたりすると考えている。電気的性質が通常の氷と決定的に異なる氷 XI が宇宙に存在することは、これまで述べてきた氷の構造研究の経緯からすると十分にあり得る現象と言えるが、これまでの宇宙物理学の常識には無いものであり、惑星形成や物質進化の謎を解く鍵になるのではないかと。天体観測や惑星探査で本格的な実証が行えるよう、氷 XI の発生機構、特に欠陥の移動機構を先端の中性子ビームを利用することで詳しく分析し、生成に必要な時間スケールや発生する温度領域を現在調べている。

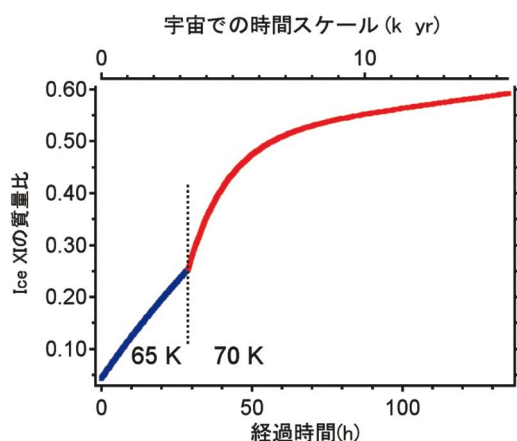


図6：中性子回折実験で観察された強誘電体氷 XI の成長の例 (65 K と 70 K)。同様の実験を繰り返して氷 XI が発生する温度を明らかにした。

7. 高圧下で氷 XI は発生するか

筆者は、^(株)中山商事と共同で開発した長さ 8 センチの巨大な単結晶サファイアセル (図 7) を用いて、ヘリウムガスを圧力媒体とした約 0.1 GPa まで到達可能な中性子用のガス加圧装置の製作に成功した。単結晶のサファイアを用いると、セルからの散乱がほとんどないので、精密な構造解析が出来る。水酸化カリウムを添加した氷粉末をサファイアセルに封入して温度を下げ、0.02 GPa まで加圧して 60 K 近傍で 5 日間維持した。東北大学金属材料研究所が設置の粉末中性子回折装置 HERMES を用いて水素の様子を調べたところ、氷 XI が時間の経過に伴ってゆっくりと生成される過程が見いだされた。強誘電体の氷 XI は圧力下でも発生することがわかった。このことは、冥王星に氷 XI が存在するとしたら、かなりの厚みをもつということを意味する。厚さ何百キロメートルまで氷 XI が存在するのか、その全容を明らかにする為、さらに高い圧力下での実験を計画している。技術的には、サファイアセルの形状を改良することで 0.7 GPa までの高圧実験 (深さ約 700 km までの模擬実験) が可能であるが、国内では規制により実施が容易ではなく、この点の対応に優れた ORNL で研究を進めている。HERMES で実施の実験をより高い圧力で実施し、氷 XI が発生可能な圧力の限界値を確定したい。

サファイアセルに封入するヘリウムガス等の圧力媒体を、ガス惑星の大気成分である、水素、メタン、アンモニア等に拡張すれば、天王星、海王星等の表層の構造を模擬した研究も実施出来る。低温下では、水分子とガスが即座に反応することはないものの、水酸化物を添加す



図 7：ヘリウムガスを圧力媒体とした約 0.1 GPa まで到達可能な中性子用ガス加圧装置のセル (単結晶サファイア)。長さ 8 センチメートル。

れば水分子の再配置が起きるのだから時間の経過に伴って相転移する可能性が高い。水素原子の配置が秩序化したガスハイドレートが形成されると予測される。ガスハイドレートとは、水分子が形作るかごの中にガス分子が取り込まれた結晶であり、水分子の結合自体は氷と大変良く似ている。HERMES にて二酸化炭素のハイドレートが水素秩序構造に変化すると の 初 期 的 な 結 果 を 得 て お り 追 試 を し て い る。同 様 の 実 験 結 果 が 他 所 の 分 光 器 で も 得 ら れ て い る と の 話 が ち ら ぼ ら 聞 こ え て い る。

8. 超高压下で存在する二種類の水素秩序構造

Salzmann 博士は、水酸化カリウムの水溶液をピストンシリンダーに封入して 0.5 GPa まで加圧した後、液体窒素温度 77 K まで冷却させる実験を繰り返していた。0.5 GPa で加圧されているシリンダー内の氷を 80 K 程の温度で維持しながら取り出し、そのまま大気圧下で中性子回折の測定を行った (図 8 の青色の矢印)。低温高圧下で水素秩序構造の存在を期待したのである。実験は英国 ISIS で稼働の高分解能で高感度な粉末回折装置 GEM で行われた。

ところが、得られた氷の水素原子の配置は、氷 XI の場合とは異なり、無秩序のままであった。そこで、水酸化カリウムを塩酸に変えて同じ実験をしたところ、水素の配置に起因する回折ピークが分裂する様子が捉えられ、その結果の分析から、僅かではあるものの一部の氷の水素原子が秩序化することが導かれた¹⁵⁾。酸素原子の配置は氷 Ih と異なり、氷 V と呼ばれる構造と同じであった。そこで、この水素秩序構造は氷 V の低温安定相であると

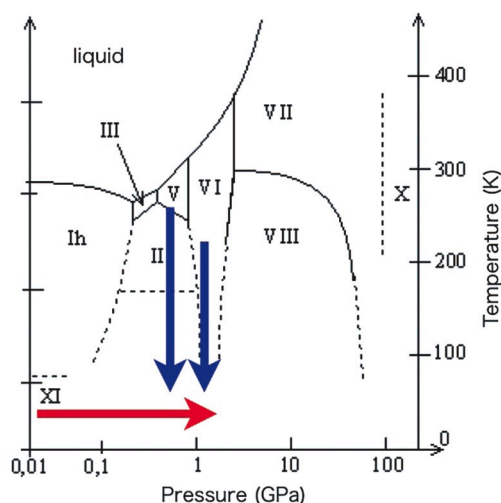


図 8：氷の状態図。

考えられ、氷 XIII と名付けられた。また、同様に硫酸水溶液を 1.2 GPa に加圧し、それを 77 K まで冷却して常圧に戻したところ、今度は氷 XIV という別の水素秩序構造が発生していることを発見した¹⁵⁾。この一連の実験は、超高压下で作った氷をさらに温度を下げて、その後、大気圧下に戻して構造を調べたもので、超高压低温下のいわゆるその場観察の実験ではないが、低温下で水素が普遍的に秩序化することを強く示すものである。カリウムでは効かなく、何故、塩酸のみで氷 XIII, XIV が発生するのかは不明だが、塩酸を添加した氷にも水素の欠陥が発生することは知られており、これによって氷 XI の場合と同じように長い時間の経過が必要な水素秩序型の相転移が高压下にも存在していると考えるのが自然である。水酸化カリウムの場合、前出の様に OH^- と L 欠陥が結晶内に生成されるが、塩酸の場合は H_3O^+ と L 欠陥が発生する。即ち、塩酸の添加であっても、L 欠陥の存在により結晶内の水素原子は動きやすくなっている。今後、水素の欠陥と相転移の速度の関係を解明し、さらに氷 XIII, XIV の存在する圧力範囲と水素秩序化の程度を研究することは、高压下で水素秩序構造が普遍的に出現するという概念を確立する上で極めて重要だ。

この為には、中性子回折の測定を行いながら、試料の圧力と温度を自由に変えることの可能な装置が必要となる。最近、日本学術振興会の小松博士は、筆者が JRR-3 で運用を担当する高分解能粉末中性子回折装置 (High Resolution Powder Diffractometer: HRPD) にて、KEK 所有のバリ ― エジンバラプレス (PE プレス) と呼ばれる高压発生装置で 1 GPa 以上に加圧した氷の粉末回折を測定したところ、非常に精密な回折プロファイルを得ることに成功した。加圧部位の材質を適切に選定し、ビームのマスクなどを徹底することで、氷以外からの散乱を極力抑えることが出来た。HRPD は得られる散乱強度が微弱であるものの、氷以外からの散乱を抑えることさえ出来れば、長時間測定し続けることで非常に精密なデータが得られる。また、PE プレスでは 10 GPa 程度まで加圧出来るが、ORNL にて大型の冷凍機と専用の圧力媒体を用いることでこれを冷却した状態で加圧することも可能である。小松博士が構築したバックグラウンド低減のノウハウを生かして ORNL にて PE プレスを利用した実験を展開すれば、氷 XIII, XIV の存在する圧力範囲を精密に求めることが可能になる。現在、SNAP チームの協力を受けてこれを進めている。

PE プレスは上下方向にプレスする装置であるが、水平方向からも押し付ける小型の高压発生装置 (マルチアンビルセル) が東京大学の上床准教授を中心に開発され

ている。この装置では、試料サイズを PE プレスの場合に比べて非常に大きくできることからより質の高いデータが得られ、一層精密な構造解析が可能である。水素原子の配置の座標を決定するには精密な構造解析が肝要で、圧力セルのバックグラウンドを抑えた質の高い回折パターンを得る必要がある。不純物を含有させた氷の低温高压その場実験を世界に先駆けて実施し、冥王星の中心からどこまで氷 XIII, XIV の層が存在するのか明らかにしたい。

また、粉末中性子回折による低温高压下のその場測定が可能になれば、図 8 の赤矢印で示したような、低温での加圧実験が出来る。上述の様に、高压の氷を 77 K まで冷やすと氷 XIII, XIV が得られることとは別に、大気圧下の氷を先に 77 K まで冷やして加圧していくと 1 GPa 弱でアモルファス状態になる¹⁶⁾。同じ温度と圧力の値であっても、青と赤の矢印で示すようにそこへ至る経緯が別だと異なる構造となるのが低温の氷である。150 K 以上で存在する氷 VII と VIII の相転移は一瞬で発生し、経路による構造の違いは無い。150 K 以下で水分子の動きが緩慢になるから上述の現象が起きる。

アモルファス状態は準安定な構造であるが、これも長い時間を経ると、より安定な構造に変化するのだろうか？最近、大量の水酸化カリウムを含有させた氷を 77 K まで冷却した後に加圧して生成した低密度のアモルファスの氷が、大気圧下にて 90 K 近傍で数日間経過させると、次第に結晶となりその後素早く氷 XI へと変化する様子を観察した。現在、追試を進めているところであるが、この現象が正しければ、宇宙に存在する氷の多くが、長い時間経過することで、アモルファス構造から結晶へと変化する可能性が出てくる。低温高压のその場実験を可能にして本現象を詳しく研究したい。

9. 冷たい氷の天体は全て水素秩序氷で構成されるのか

本稿では、不純物を含有させた氷の中性子回折の時間分割測定の実験から、宇宙に強誘電体の氷 XI が存在するとの提案をした経緯について概説し、低温下の氷の構造が時間の経過に伴ってゆっくりと変化するとの概念を紹介した。さらに、高压下でも、時間の経過に伴って発生する水素秩序構造が存在することを述べた。氷の構造相転移に時間を要する原因は、水分子の動きが 150 K 以下で緩慢になる為である。水素秩序構造への変化は 70 K 程で生じる。

冥王星やカイパーベルト天体は大きな氷の塊であると

考えられている。その温度は 150 K 以下であるから、本稿で概説したゆっくりとした相転移が生じる対象だ。低温高圧下の氷の中性子回折の研究は、図 3 に示すように、冥王星が水素秩序構造で構成されていることを示唆する。本稿で主張している氷の天体が日常目にする氷とは異なる水素の整列した氷で構成されたとの概念は、惑星科学や宇宙物理学の常識には無かった全く新しいものである。今後、水素秩序構造の存在する温度圧力範囲を明らかにし、宇宙の氷天体の多くが水素秩序氷の塊であるとの描像を確立したい。

本稿で解説した研究の多くは、茨城大学の星川博士、原子力機構の石井博士、井川博士、山内博士、内海博士、オークリッジ国立研究所の WAND と SNAP チームの協力で行っています。本稿を取り上げて頂いた北海道大学の渡部先生に深く感謝致します。

引用文献

- 1) H. Fukazawa, A. Hoshikawa, Y. Ishii, B. C. Chakoumakos, and J. A. Fernandez-Baca, *Astrophys. J.* **652** (2006) p.L57.
- 2) PhysOrg.com (<http://physorg.com/news83862687.html>); Editor's Choice, 2007, *Science* **315**, 18.
- 3) 2007 年 7 月 10 日掲載, 東京新聞(24 面), 2007 年 2 月 20 日掲載, 朝日新聞(夕刊 7 面), 2007 年 1 月 19 日掲載, 科学新聞(1 面), 2007 年 1 月 12 日掲載, 常陽新聞(3 面).
- 4) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) p.2680.
- 5) S. W. Peterson, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **10** (1957) p.70.
- 6) K. S. Pitzer, J. Polissar, *J. Phys. Chem.* **60** (1956) p. 1140.
- 7) D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, London, 1969, p.77.
- 8) S. Kawada, *J. Phys. Soc. Japan* **32** (1972) p.1442.
- 9) Y. Tajima, T. Matsuo, H. Suga, *Nature* **299** (1982) p.810.
- 10) A. J. Leadbetter, R. C. Ward, J. W. Clark, P. A. Tucker, T. Matsuo and H. Suga, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) p.424.
- 11) J. P. Cowin and M. J. Iedema, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) p.8194.
- 12) 深澤裕, 低温科学 **64** (2005) p.167.
- 13) H. Fukazawa, A. Hoshikawa, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi and Y. Ishii, *J. Cryst. Growth* **282** (2005) p.251.
- 14) H. Fukazawa, A. Hoshikawa, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, N. Igawa and Y. Ishii, *Physica B* **385-386** (2006) p.113.
- 15) C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, A. Hallbrucker, E. Mayer, J. L. Finney, *Science* **311** (2006) p.1758.
- 16) O. Mishima, L. D. Calvert and E. Whalley, *Nature* **310** (1984) p.393.

(2008 年 1 月 16 日 改訂受付)

Space ice -structure of ice under low temperature and high pressure-

Hiroshi Fukazawa, Japan Atomic Energy Agency

abstract:

The complex behavior of water and the unusual properties of proton ordering in ferroelectric ice crystal continue to attract much interest. Whether ice in the space exists as proton-ordered ices, is an important question. Some ordered ices have ferroelectricity, and long range electrostatic forces caused by the ferroelectricity might be an important factor for planet formation. From neutron diffraction experiments, we found the temperature conditions for the transformation of the largest fraction of ice into ferroelectric ice using the lowest level of impurity dopant. It suggests that myriad big icy-bodies, which exist as dwarf planets and Kuiper Belt Object, consist of thick ferroelectric-ice surface.

深澤 裕

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究
部門

e-mail: fukazawa.hiroshi@jaea.g.jp

URL: <http://www.jaea.go.jp/>