最近の研究から

氷の中の分子原子の振動の研究

—— -34°Cの謎を中心として——

前 晋 爾

最近、南極氷床の氷の分子や原子の振動、ガスハイドレートの分子や原子の振動の研究から、新しい氷の物性研究の展開を予感させる結果が生み出されつつある。南極氷床の氷の研究は、宇宙空間に多量に存在する氷の探査につながってくる。さらに、ガスハイドレートの研究は、環境問題（炭酸ガスハイドレートやメタンガスハイドレート）解決のための研究のみならず、自然界に存在する炭酸ガスハイドレートやメタンガスハイドレートの形成や崩壊の解明に役立つものと期待できる。

氷の分子や原子の振動を測定する重要な方法として、ラマン散乱や中性子散乱がある。20～30年ほど前、これらの方法を使った研究が盛んに行われた。その後、こうした研究は下火になっていたが、南極氷床氷やガスハイドレート研究の有力な手段として復活してきた。こうした新たな研究の兆しの概要を報告したい。

南極氷床の氷のなかに、微量の酸や塩などが含まれている。これらの不純物は、氷の電気伝導度や誘電率に大きな影響を与えと言われてきた。事実、アイスレダールの反射は不純物濃度の変化によって生ずるものとされてきた。しかし、不純物が氷中でどのように存在しているか明らかでなかった。最近では、微量な不純物を添加した氷のマイクロ波誘電率の測定から、不純物は結晶粒の三又粒界に偏析し脈状の融液を形成しているものと推定されていた (Matsuoka *et al.*, 1997a)。深沢ら

は、顕微ラマン分光法をもちいて、三又粒界にレーザー光の焦点をあて、直接三又粒界のラマン散乱を測定した。その結果、南極氷床中の三又粒界に硫酸や硝酸の水溶液が存在していることを明らかにした (Fukazawa *et al.*, 1998b)。南極氷床中では、微量の酸が三又粒界に偏析してくるほど長時間（数千年）一定の温度に保たれており、かつ三又粒界が切断されるほど急激な変形を受けていないから、酸の水溶液の脈が形成されるのである。この水溶液脈は、転位の吸収を活発に行うから、氷床の流動に大きな影響を及ぼすであろう。また、酸などの不純物は氷のなかよりも、水溶液中の方がはるかに移動が容易であることは明らかだ。だから、氷床内の不純物の分布は、三又粒界の水溶液脈中の移動によって決定される。

氷の分子間振動 (translational vibration) がラマン散乱によって観測されることは、良く知られている。しかし最近、南極バーストックコアー氷、みずほコアー氷、ナンセンコアー氷のラマン散乱測定から、分子間振動 (2つの異なる振動数をもつピーク) の二つの振動数のピーク強度の比が、氷温 (氷床中の温度で測定温度ではない) -34°C で不連続に変化することを発見した (Fukazawa *et al.*, 1997)。この測定結果は、実験室で行われてきた従来の研究から全く予測出来なかった新発見である。現在、この新発見の原因を解明するため、ドームふじコアー氷の中性子散乱の測定を行っており、近々この現象が解明されるものと考えている。

純粋人工氷のマイクロ波誘電率の測定結果 (この測定は極めて困難であったが、精度の良い測定が可能となった) は、-34°C前後 (この温度は

測定温度)で誘電率の温度依存性が不連続に、かつ大きく変化することを示した (Matsuoka *et al.*, 1997 b). 松岡ら (Matsuoka *et al.*, 1998) は、南極ドームふじコアー氷のマイクロ波誘電率とラマン散乱の測定を行い、誘電率の温度変化は、水分子間力の特性が -34°C 前後で変化することによって生ずることを示した。この温度 -34°C が南極氷のラマン散乱の強度比の水温依存性が不連続に変化する氷温 -34°C と一致していることは、注目に値する。

ラマン散乱や中性子散乱は、氷の構造に敏感である。したがって、 -34°C で生ずる現象を解明するために、プロトン秩序化氷 (プロトンの位置が決まっている) である氷 XI (KOH を混入した氷で強誘電体) の中性子散乱測定を行った。通常の氷は、プロトンの位置が決まっていない無秩序氷である。氷 XI の中性子散乱は、分子間振動の一つである librational vibration が、氷 XI と通常の氷 (プロトン無秩序氷) とでは非常に異なっていることを示した (例えば Fukazawa *et al.*, 1998 a)。分子動力学の研究結果 (Itoh *et al.*, 1998) も、中性子散乱の結果をよく説明する。ドームふじコアー氷の中性子散乱実験で、氷 XI の研究を踏まえ、南極氷床中 -34°C で起こっている現象が解明できるものと期待している。

南極氷床中の空気は、気泡ではなく、空気ハイドレートとして存在している。地球温暖化物質として知られる炭酸ガスもメタンガスも、炭酸ガスハイドレートやメタンハイドレートとして存在する。ガスハイドレートは、酸素分子、窒素分子、炭酸ガス分子、メタン分子が、水分子で形成される籠の中心を占める。特に、炭酸ガス分子のような長い分子の場合、周りの水分子との相互作用が顕著に現われる。炭酸ガスハイドレートのラマン散乱の研究 (Ikeda *et al.*, 1998) から、炭酸ガスの散乱強度が強い異方性を示すことが明らかとなった。この異方性の詳細な研究から水分子の結合の様子が明らかになるものと期待している。さらに

現在まで、ほとんど研究が進んでいないガスハイドレートの形成、崩壊のメカニズム解明の新展開につながるものと考えている。

以上の報告をまとめてみると、 -34°C でプロトン (水素) の配置に起因するらしい氷の物性の変化が起こっていること、プロトンの配置の解明には長時間 (数千から数万年) 同じ温度に保たれる南極氷床の研究が不可欠であること、が分子原子の振動の研究から明らかとなった。冒頭に記したように、この新しい研究は物理学や化学のようなミクロな研究から、極地氷床さらには宇宙空間を対象とする研究をカバーするものであり、今後の展開が楽しみである。

文 献

- Fukazawa, H., Suzuki, D., Ikeda, T., Mae, S. and Hondoh, T., 1997: Raman spectra of translational lattice vibrations in polar ice. *J. Phys. Chem.*, **B**, **101**, 6184-6187.
- Fukazawa, H., Ikeda, S. and Mae, S., 1998a: Incoherent inelastic neutron scattering measurements on ice XI; the proton-ordered phase of ice Ih doped with KOH. *Chem. Phys. Letters*, **282**, 215-218.
- Fukazawa, H., Sugiyama, K., Mae, S., Narita, H. and Hondoh, T., 1998b: Acid ions at triple junction of Antarctic ice observed by Raman scattering. *Geophys. Res. Letters*, (印刷中) .
- Ikeda, T., Mae, S. and Uchida, T., 1998: Effect of guest-host interaction on Raman spectrum of a CO₂ clathrate hydrate single crystal. *J. Chem. Phys.*, **108**, 1352-1359.
- Itoh, H., Kawamura, K., Hondoh, T. and Mae, S., 1998: Polarized librational spectra of proton-ordered ice XI by molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* (印刷中) .
- Matsuoka, T., Fujita, S. and Mae, S., 1997a: Dielectric properties of ice containing ionic impurities at microwave frequencies. *J. Phys. Chem.* **B**, **101**, 6219-6222.
- Matsuoka, T., Fujita, S., Morishima, S. and Mae, S., 1997b: Presice measurement of dielectric anisotropy in ice Ih at 39 GHz. *J. Applied Phys.*, **81**, 2344-2348.
- Matsuoka, T., Mae, S., Fukazawa, H., Fujita, S. and Watanabe, O., 1998: Microwave dielectric properties of the ice core from Dome Fuji, Antarctica. *Geophys. Res. Letters*, **25**, 1573-1576.

(1998 年 7 月 3 日受付)