

2Dp02 過冷却濃厚水溶液からの氷の結晶化の初期過程で出現する 2次元性の固体

(阪大院理) ○稲葉 章, 崎里直己

(Univ. of Cambridge) Anna K. Bickerstaffe, Stuart M. Clarke

【 緒言 】 われわれはこれまで、グラファイトなど平滑な固体表面に吸着して単分子膜を形成した系を対象として、その相挙動や構造、ダイナミクスを系統的に調べてきた。このとき形成される単分子膜は低温で2次元固体となるため、バルク固体とは異なる特異な凝縮相として非常に興味深い。また最近では、種々の液体とグラファイトとの界面でも同様の2次元固体が発生する現象を見出している。このような2次元性を有する固体は、結晶成長の初期過程でも存在するはずで、それを回折測定で観測したいというのが本研究の狙いであった。ここでは、それをもっともなじみ深い氷で実現するために、濃厚水溶液を用いて結晶化を制御し、一旦ガラス状態を作成したうえでそれからの結晶化に注目した。今回は観測手法として中性子散乱法（主として回折）を用いた。

【 実験 】 実験は、高エネルギー加速器研究機構に設置されたLAM-80ET分光器を用いて行った。パルス中性子源を用いるこの分光器では、干渉性散乱と非干渉性散乱を同時に、しかも高分解能で観測することができる。それぞれに関与する核の散乱断面積の違いを利用して、重水を用いることで氷の構造を追跡した。一方、溶質分子は重水素化せず、その非干渉性散乱からダイナミクスに関する情報を得た。用いた溶質はグリセロール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量4000）、グルコース、スクロース、トレハロース等であり、10～55質量%の重水溶液を調製した。アルミニウム製の液体用（試料厚み 0.2 mm の円筒形）セルを用いた。液体窒素に浸すことで急冷（クエンチ）した後、クライオスタットに挿入し、測定は 20～290 Kの温度で行った。なお、各試料についてガラス転移や結晶化の温度の概略を知るために、予めDSCによる熱測定を行った。

【 結果 】 代表的な回折パターン

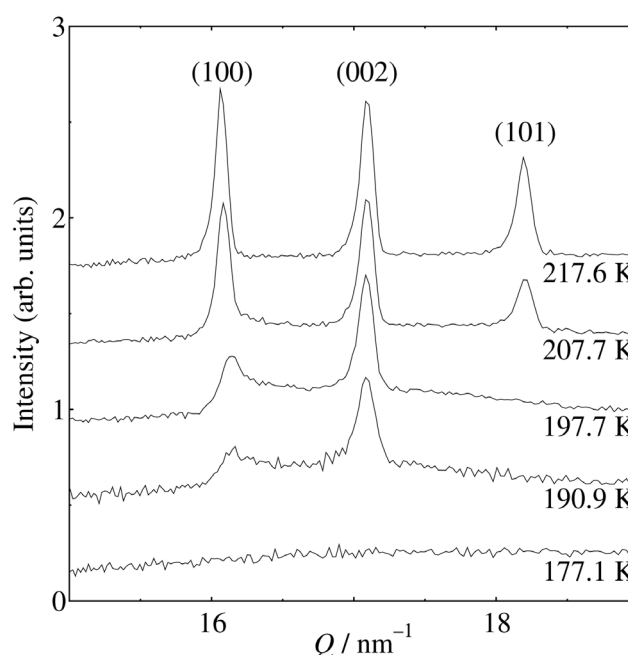


図1. グリセロール（55%）重水溶液の急冷試料から得られた中性子回折パターン

(低角部のみ) を図 1 に示す. 55 質量%グリセロール重水溶液の結果である. 177 K 以下ではガラス状態を示し, 一方, 結晶化が完了した 207 K 以上では氷の六方晶構造 (I_h 相) で指数付けできる回折ピークが観測された. 興味深いのは 190 K 付近の結晶化の初期段階で得られた回折パターンで, $Q=16 \text{ nm}^{-1}$ 付近には高角側に裾をひく非対称な形状の特徴的な回折ピークが現れた. このようなピークは 2 次元固体からの回折に特有のものであり¹⁾, 結晶化の初期過程で 2 次元性を有する結晶が形成された証拠である. それが比較的強い強度で観測されたのは, 急冷によって粒径が小さく, 結果として比表面積の大きな微結晶が多数存在するためと思われる. これとは別に, 190.9 K の回折パターンに見えるバルクピーク ($Q=17 \text{ nm}^{-1}$ 付近) は立方晶氷 (I_c 相) によるものと思われる²⁾ (高角部の回折パターンもこれを支持している). すなわち, 比較的低温における結晶化の初期過程ではバルクの立方晶氷と界面の 2 次元氷がまず出現し, 昇温することによって立方晶氷が六方晶氷に転移するとともに, それを核としてバルク六方晶氷が成長し, 2 次元氷も消失することが分かる.

以上のような 2 次元氷による回折ピークは, 他の溶質でも (40 質量%程度以上の濃厚水溶液では) 観測された (図 2). ここで, 同時に出現する I_c 相による回折ピークは, 場合によっては線幅がかなり広く, 粒径の小さな微結晶であることが分かる. そこで, Scherrer の式を用いて線幅から結晶粒の大きさを見積もったところ, 11~90 nm 程度であった. これから結晶粒の平均の比表面積を見積もると, $70\sim550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった.

討論会では, 高角部のデータ, 濃度が薄い場合の結果もあわせて報告し, 結晶の融解と, 融点近傍で出現する準弾性散乱を手掛かりとした溶質分子のダイナミクスについても報告する.

【 参考文献 】

- 1) B.E. Warren, *Phys. Rev.* **59** (1941) 693.
- 2) L.G. Dowell and A.P. Rinfret, *Nature* **188** (1960) 1144.

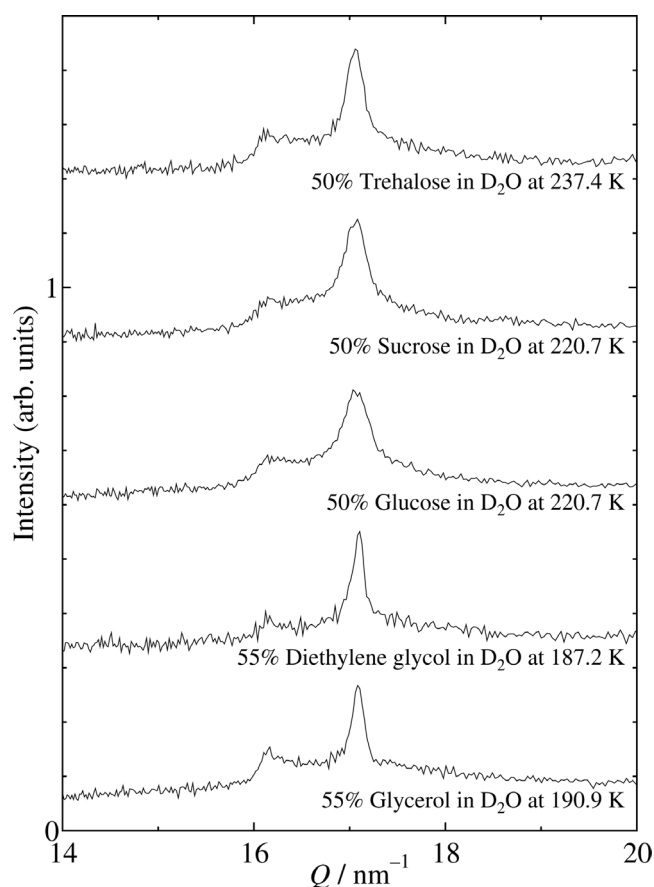


図 2. 種々の溶質の濃重重水溶液について, 結晶化の初期過程で得られた中性子回折パターン