

(阪大院理) 稲葉 章, 崎里直己

(高工研) 大友季哉

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

【 緒言 】 われわれは、過冷却状態にある濃厚水溶液からの氷(重氷)の結晶化を中性子回折により追跡し、その初期過程で2次元性を有する興味深い結晶が出現することを見いだした。また、さらに昇温したとき立方晶氷から六方晶氷への転移も明確に捉えることができた。これらの結果の一部は、昨年の討論会で報告した。この結晶化過程では多数の微結晶(つまり界面)が関わっており、より大きな空間スケールでの構造を調べるのが必須と考えた。そこで今回は、特にグリセロール(55%)重水溶液を取り上げ、氷の結晶化過程を小角中性子散乱の測定によって追跡した。

【 これまでの結果のまとめ 】 高エネルギー加速器研究機構に設置されている高分解能中性子回折装置(LAM-80ET)により、55%グリセロール重水溶液について得られた回折パターン(低角部のみ)を図1に示す。177 Kでは過冷却液体であり、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、 $Q = 1.6 \text{ nm}^{-1}$ 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。

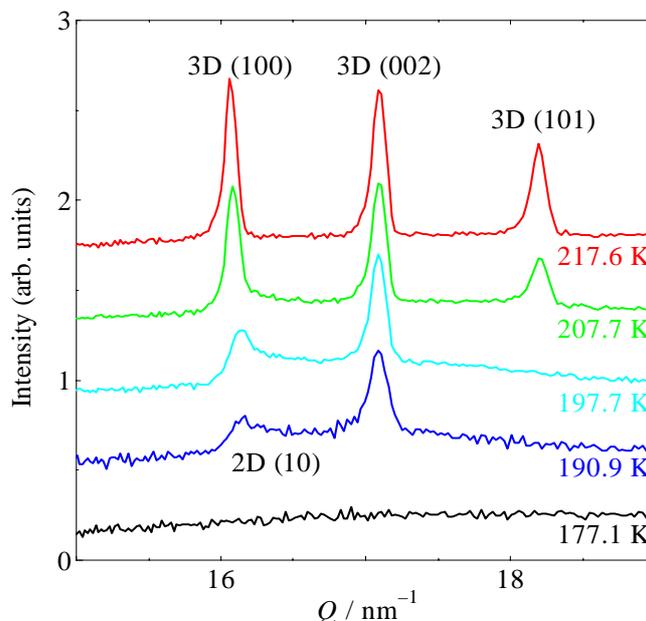


図1. グリセロール(55%)重水溶液の急冷試料から得られた中性子回折パターン

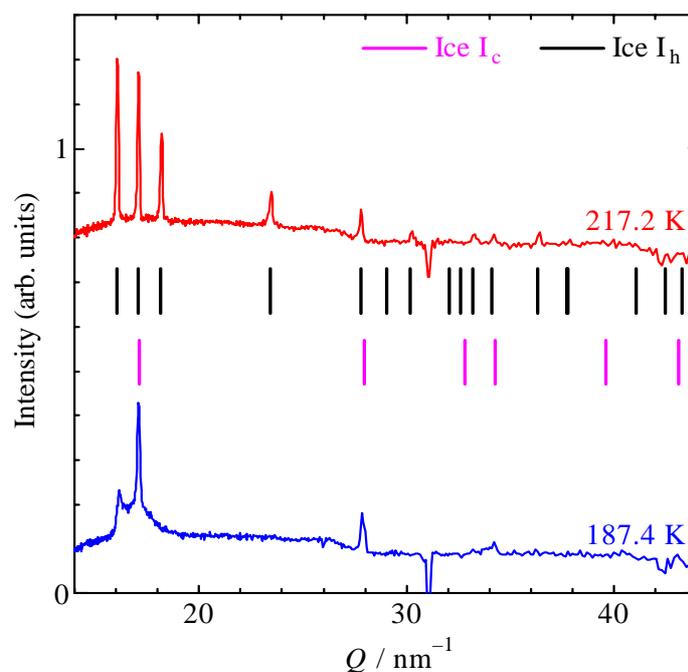


図2. グリセロール(55%)重水溶液の急冷試料から得られた中性子回折パターン

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，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．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 ($Q=1.7 \text{ \AA}^{-1}$ 付近)は立方晶氷 (I_c 相)によるものと解釈できる(図2参照)．すなわち，比較的低温における結晶化の初期過程では2次元氷に加えバルク立方晶氷がまず出現し，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次元氷も消失していることが分かる．

【 今回の実験 】 実験は，高エネルギー加速器研究機構に設置されている小/広角中性子散乱装置 (SWAN) を用いて行った．パルス中性子源を用いるこの装置は，小角散乱 ($Q > 0.006 \text{ \AA}^{-1}$) と同時に広角散乱 ($Q < 12 \text{ \AA}^{-1}$) が同時に測定できる利点をもつ．55%グリセロール重水溶液をアルミニウム製の液体用セル (試料厚み 2 mm の平板形) に封入した．液体窒素を用いて試料を急冷(クエンチ)した前回と異なり，今回は冷凍機にセットし冷却したため急冷操作は行えなかったが，そのような条件下でもガラス状態が得られた．それを昇温することにより過冷却液体を得ることができ，その後の結晶化過程を観測する試料として用いた．

【 結果 】 小中角域での結果を図3および図4に示す．過冷却液体でわずかに観測された小角散乱は，2次元結晶が出現する直前の温度 (180 K) で大きく成長している様子が分かる．それは，2次元結晶が安定に存在する 190 K で最大を示した後は，六方晶氷への転移を経て再び減少した．これらの挙動は結晶粒の生成と成長の反映と捉えることができる．なお，小角散乱強度は Porod の式 (Q^{-4} 則) をよく満たしていることが分かる．

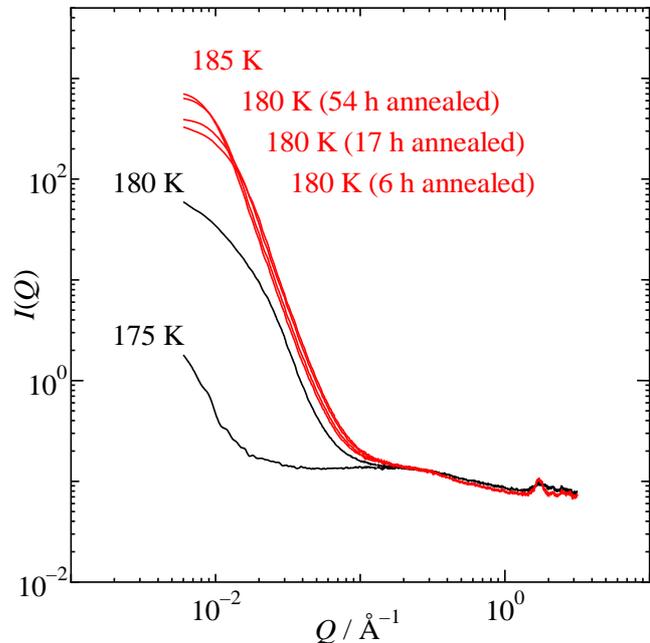


図3．グリセロール (55%) 重水溶液から得られた小角中性子散乱

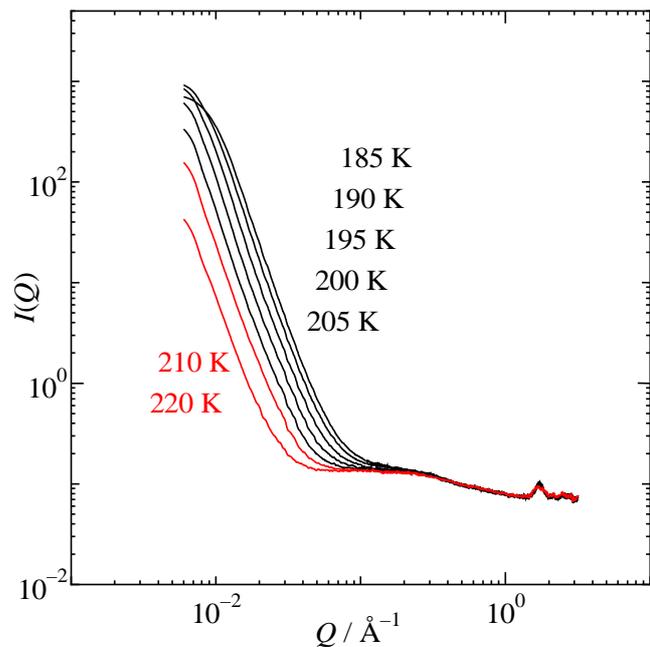


図4．グリセロール (55%) 重水溶液から得られた小角中性子散乱