

氷 雪 物 理 学

2 0 1 5

富山大学名誉教授

対馬勝年

E-mail tusima@sci.u-toyama.ac.jp

はしがき

1980 年富山大学理学部地球科学科に学部としては国内初の雪氷学講座が誕生した。著者は初代助教授として雪氷学の教育に携わることとなった。本書は氷雪物理学に関する現役時代の講義テキストを見直し、さらに近年の著者の研究成果を加筆したものである。

氷雪物理学は雪氷科学の基本の一つであり、雪氷学発展の基礎となるものである。それゆえ氷や雪の物理的性質に関する理解を深めさせる丁寧な記述が求められる。氷雪物理学に関してはすでに最近の特に興味ある物質「第 6 章氷及び水」(物性物理学講座 11, 1959, 共立出版), Hobbs の大著 *Ice Physics*, 前野紀一ら編の基礎雪氷学講座第 1 巻(「雪氷の構造と物性」1986, 古今書院), 前野紀一著「氷の科学」(1981, 新版 2004, 北大図書刊行会)などのすぐれた教科書や各章に関する専門書(黒田登志雄「結晶は生きている」, 1984, サイエンス社; 南極の科学 4「雪と氷」1982, 国立極地研究所; など)が数多く出版されている。これら名著と比較するつもりはないが、本書では著者なりの氷雪物理学への想いを込めた。魂の注入を試みたといえbig 大げさだが、科学は真理に貫かれているとはいうものの少数とはいえほころびもうかがわれる。最善を尽くしても思い込みを脱しきれないことがあるだろう。しかしそこには個性を汲み取れる面白さもあり、そういう試みを許していただきたいと思う。雪氷の研究史をひもとけば、ある現象に関しても学説の変遷があり、ある時代に正しいと思われていたことが、その後否定され、新しい学説によってかわったものもある。新学説の中にも将来、別の学説に変えられものもあるだろう。科学は過去の成果の全てを是認するとは限らず、修正されるもの否定されるものを含んで発展してきた。だから未熟な見解だとしても記述することに躊躇しなかった。その方が読者を刺激し、雪氷学の発展のきっかけになると期待したからである。

教員は長い年月をかけて担当科目の講義に磨きをかけていく。双六でいえば定年退職をゴールとし、新しい教員に引き継がれる。新教員はスタートにつく、しかし同じような歩みを続けていたのでは進歩が遅いから、引き継がれるバトンに講義録を加えたいとの思いがあった。本書が定年退職後客員教授として残留を許された著者からの贈り物になれば幸いである。

目 次

第 1 章 氷の構造	1
1.1 水分子，双極子モーメント	2
1.2 氷の分子構造	4
1.3 水素結合	6
1.4 氷の格子欠陥	8
1.5 氷の状態図，氷の多形	12
1.6 残余エントロピー	15
1.7 集合体としての氷の構造	17
1.8 オイラーの関係	19
1.9 水素結合	20
1.10 氷のクラスレート	21
1.11 宇宙の氷	21
1.12 ポリウオーター	22
補足 A 格子欠陥の濃度と見積もり方	23
第 2 章 氷の物性	29
2.1 氷の密度	29
2.2 過冷却水の密度	31
2.3 氷の融解熱	32
2.4 氷の線膨張係数 α	33
2.5 氷の体膨張係数 β	35
2.6 氷の熱伝導率 λ	36
2.7 氷の比熱 c	38
2.8 氷と水の飽和水蒸気圧	38
2.9 氷の表面張力	40
2.10 氷体中の拡散係数	42
2.11 氷のヤング率，ポアッソン比，体積弾性率，ずれ弾性率	42
2.12 氷の弾性率（コンプライアンス）と弾性率（スティフネス）	45
2.13 氷の強さ	46
2.14 氷の粘性率	46
2.15 氷の硬さ（ブリネル硬さ）	47

2.16 氷の屈折率 n	48
2.17 氷の誘電率 ϵ	50
2.18 氷の電気伝導率 λ	50
2.19 補足 1) 重水水溶液の氷点	51
2) 重水水溶液の構造	52
2.20 その他の氷の物性	53
 第 3 章 氷の力学的性質	55
3.1 氷の粘弾性模型	55
3.2 氷の塑性変形, 氷のクリープ	62
3.3 氷の定速度圧縮・引っ張り試験	63
3.4 氷の圧縮, 引っ張り, せん断, 曲げの各強度	64
3.5 氷のブリネル硬さ	64
3.6 氷の転位模型	65
3.7 氷の変形機構図	66
3.8 氷の内部摩擦	67
3.9 氷の付着	71
3.10 せん断付着強さ (氷)	73
3.11 氷の外部摩擦	77
3.12 氷のころがり摩擦	82
3.13 氷の反発係数	83
補足 A ダッシュポットの構造と粘性の変化の機構について	61
補足 A 棒の撓みと横振動	86
B 氷球間の付着	88
C 冬季オリンピックのスピードスケートに見る国民の 知性と氷筈リンク	89
 第 4 章 氷の熱的性質	91
4.1 氷の比熱と残余エントロピー	91
4.2 氷の飽和水蒸気圧	92
4.3 氷の膨張係数と氷震, 御神渡り	95
4.4 氷の圧力融解	96
4.5 氷の昇華, 蒸発ピット	97
4.6 凝結係数	98

4.7	氷の転位ピット	99
4.8	氷の焼結	100
4.9	氷の内部融解	104
4.10	氷の透水係数	106
4.11	復氷	107
4.12	飽和水蒸気の個数密度 n と密度 σ	114
4.13	水面に対する凝結係数の決定法	112
補足 A	焼結の機構について	114
	B 復氷過程のワイヤーの周りの温度分布	116
	C エントロピーについて	119
第 5 章	水の凍結と結晶成長	121
5.1	水の過冷却と氷の成長速度	122
5.2	過飽和水蒸気中での水滴の発生, 均一核生成	124
5.3	過冷却水中での氷晶芽の発生	125
5.4	分子論的な成長機構	127
5.5	水の凍結, 円板氷, 水中氷	131
5.6	上に伸びる氷 (ストロー氷, ホッパーアイス)	131
5.7	つららと氷筍	133
5.8	過冷却度と凍結速度	134
5.9	水の凍結の際の氷の成長	135
5.10	Stefan の解	136
5.11	氷晶	138
5.12	氷の平衡形	139
5.13	水に浸った雪の粗大化	140
5.14	氷の再結晶, 氷結晶の粗大化	142
5.15	微結晶の成長と縮小 (再結晶化)	143
5.16	(補) 人工雪結晶の問題	144
5.17	人工雲場からの雪結晶の成長	147
補足 A	拡散場の中心にある微水滴の縮小速度から環境相の水蒸気密度を推定する方法	149
	B 拡散場にある微水滴の縮小速度から凝結係数を決定する方法	149

第 6 章 氷の光学的性質	153
6.1 光の三原色	153
6.2 白い氷と青い氷	154
6.3 氷の屈折率	154
6.4 混合液の屈折率 n	156
6.5 偏光	157
6.6 氷による光の吸収	160
6.7 雪焼け	161
6.8 氷面のニュートンリング	161
6.9 偏光解析	162
6.10 氷の赤外分光	163
6.11 氷のラマン分光	165
6.12 氷のプロトン磁気共鳴	166
6.13 「かさ」現象	167
6.14 斜光による氷表面の観察	169
6.15 光散乱法による氷の観察	169
6.16 放射冷却	170
補足 核磁気共鳴	171
第 7 章 氷の電氣的性質	173
7.1 光の比抵抗（体積抵抗率） ρ	175
7.2 氷の直流電気伝導の機構	176
7.3 氷の誘電率	182
7.4 氷の誘電分散	185
7.5 複素誘電率	186
7.6 マイクロ波に対する氷の吸収	189
7.7 リモートセンシング	190
7.8 電波氷厚計	190
7.9 氷の熱起電力	190
第 8 章 雪氷化学	193
8.1 水の同位体	195
8.2 アイソトープ（同位体）雪氷学	197
8.3 氷の過熱	200

8.4 雪氷化学	200
8.5 大気汚染物質の雪氷への取り込み	201
8.6 電気伝導度 EC	203
8.7 融雪の化学	203
8.8 氷に含まれた気泡から二酸化炭素濃度を決定	204
8.9 酸性雪	205
8.10 水素イオン濃度 pH	207
8.11 大気中の二酸化炭素濃度と平衡する水の pH について	209
8.12 除湿器等の利用，大気環境の連続計測	209
8.13 オゾン	210
補足 A 同位体比の測定	211
補足 B イオンクロマトグラフ	211
補足 C 水素イオン濃度 pH の測定法	212

コラム

陽子と中性子	3
氷の息づかい：氷は生きている	12
融点上昇と融点降下	15
水の寛容、氷の排他	25
難しい密度の測定	30
水が凍りに浮く理由	30
ペットボトル入り水の過冷却	32
氷の過熱，水の過冷却	33
冬の夜の冷え込みが小さく，夏が暑いわけ	35
熱伝導方程式の導出	37
お湯で洗った食器の乾きは早い，冷たい空気に触れたとき乾燥しやすい	40
温度とは何か	52
粘弾性模型の粘性率の解釈について	61
東晃の著書「寒地工学基礎論」（古今書院）より	63
黒岩大助	71
氷の低摩擦機構としての摩擦融解・水潤滑説の理論的矛盾	79
負の圧力は存在するか？（気体、液体、固体）	105
雪室・氷室の利用	107
過冷却炭酸水の驚くべき安定性	135

熱伝導方程式の解の導出例	137
気温がプラスの時の氷の生成	138
気体の凝縮，液体の凍結，固体の融解の核形成	139
急速凍結と緩慢凍結	142
中谷ダイヤグラムの表示から見える国民の知性	148
氷核細菌，氷核遺伝子	151
いくつかの振動	165
金属と絶縁体	173
誘電体と双極子	184
なぜ短い波長（高周波）が目指されるのか	189
索引	215

第 1 章 氷 の 構 造

氷を構成する水分子 H_2O は一個の酸素原子 O と二個の水素原子 H から構成されている。酸素原子は 8 個の陽子と 8 個の中性子をもつ。一般に元素は陽子(proton)と中性子(neutron)が同数対になって原子を構成している。しかし、水素原子は例外であり、陽子一個と電子一個から構成され、中性子が存在しない。なぜ、地球(太陽系そして宇宙)が軽水素 $^1\text{H}^1$ から構成されたのか? 軽水素 $^1\text{H}^1$ 宇宙誕生の不思議である。氷や水を構成する水素原子の中には陽子と中性子が一個ずつ対になった水素 $^2\text{H}^2$ (重水素 D , deuterium) があり、重水素こそスタンダードな水素であるはずなのに、地球上でもまた宇宙にも D_2O は微量存在するにすぎない。重水 D_2O は生命体にとって有毒な水であり、重水だけを飲ませた動物は死に至るであろうし、重水の水に浸った種子は発芽も生育もできないといわれる。

水や氷は多くの特異な性質を持つが、凍ると軽くなる(密度が減少し、水に浮く)という性質は最も注意を引く一つである。液体や固体は温度低下とともに、分子の熱運動エネルギーが小さくなり、収縮するのが普通である。それに反し、膨張して固体の氷に変わるというのは不自然であり、水のもつ最も不思議な現象である。氷と同様の特異な性質を持つ物質はビスマス、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム、アンチモンなど半導体に属する少数の物質に限られている。水から氷に変化する際の膨張については多くの著書に説明があるが、これら半導体に共通する性質としての説明は少ないようである。この奇妙な性質は地球や宇宙の環境形成にも影響を与えている。もし、他の多くの物質と同じように、氷が液体の水より密度が大きかったら、極地の海や湖に発生する氷は海底や湖底に沈殿し、水の惑星と言われる地球の様相は一変したことであろう。

通常、われわれが目にする氷は六方晶形(hexagonal)の結晶であるが、 -120°C に冷えた金属板に水蒸気を凝結させる方法で作った氷は立方晶形(cubic)が形成されとも言われる。液体を急速凍結した氷には無定形(amorphous)氷もある。しかし、いずれの氷も六方晶形を除くと不安定で、いずれは六方晶形に変わる。

宇宙には真空中の水や高圧氷が存在する。彗星は雪玉状であり、地球上のいかなる真空よりも稀薄な環境にある。木星の衛星にはエウロパのように月と同じ大きさをもつ氷の衛星がある。厚さ 200km もの氷の地殻が水のマントルに浮いている。水の底の圧力は 0.4GPa にも達する。

実験的に氷に高圧を加えたところ、氷には上に述べた普通の氷(氷 I_h , h は hexagonal を意味する六方晶の略)の他に、液体より重い氷が多種類存在することがわかった。高圧容器の中では $+80^\circ\text{C}$ の高温の氷も見い出されている。

氷は酸素 1 原子あたりに水素 2 原子が結合した水分子の集合体である。水分子同士は全て水素結合で構成されている。隣接する酸素原子と酸素原子を結ぶ線上に水素原子が一個ずつ配置されている。水素原子は結合線の中央にあるのではなく、中央より酸素原子寄りの位置にある。そのため、結合線上の二箇所には水素原子の安定な位置が存在し、水素原子核は結合線上の二つの位置を頻繁に移動する(水素原子核のこの振動は赤外領域にあり、運動状態は赤外分光によって検出される)。水素原子核は隣接する別の結合線に移動することもある。これらの水素原子の移動のしやすさが電気的性質や熱的性質など氷の物理的な性質に深い関係を持つことになる。

固体状態では分子やそれを構成する原子の位置が規則正しく定められ、分子や原子は不動のものと考えられがちである。しかし、どんな氷の結晶にも沢山の欠陥(defects)がある。欠陥には「水素結合の規則に従わない D , L 欠陥」、水素原子核が一方の酸素原子に集まりすぎているイオン欠陥(OH_3^+ , OH^-)、あるべき場所に分子が欠如している「空孔(vacancy)」や本来は存在できない場所に分子が存在する「格子間分子(interstitial molecules)」などとして無数の欠陥を含んでいる。1 mol つまり 18g の氷の中には D , L 欠陥が 10^{16} ($=10^4$ 兆) 個も存在している。氷に関する詳しい研究は氷を

構成する原子や分子は活発に場所を変え、たえず入れ代わり、めまぐるしいほどの活動をしていることを明らかにした。固体とはいえ分子や原子は活発な活動をしているのである。それはまた鉱物や金属など固体に共通する認識となっている。氷中の異物、原子や分子の移動（拡散）も氷の分子が決して不動のものではないことを物語っている。

氷の**結晶粒**は金属や鉱物におけるような微細な結晶粒と異なり、肉眼で識別できるほど大きな結晶粒（直径数 mm ～数 10mm）であるのが普通である。このことも氷の特異な性質である。氷は透明で内部構造を透視できる利点があり、切断面に現れる氷の結晶粒の形状や立体的な氷の結晶粒の配置は三叉境界に沿う線状の内部融解像の配列あるいは偏光板を通して容易に観察される。これらの知見は一般の物質における固体内部の結晶粒の構造や配列を推測する手掛かりともなる。

20 世紀の雪氷学は他の基礎的学問分野と同様に主として平面科学、**平面雪氷学**として発展してきた。21 世紀には断層観察や画像合成技術の導入などによって**立体雪氷学**（三次元雪氷学）の扉が開かれて、新たに発展していくものと期待される。

最近、超高純度鉄が東北大学で開発され、その特異な性質が注目された。**超純鉄**は錆びない、曲げやすいなどの意外な性質が明らかになった。その一方で、超硬合金を作るなど、多くの特異な性質が見出された。これまで知られていた鉄は含有された微量の不純物の性質が強く反映されたものであることが明白になった。ありふれた鉄に対してもそのイメージは一変したといえる。同様の可能性が氷の分野にも期待できるであろう。現在の科学技術では十分に純粋な水も氷も作れない。将来、1 兆分の 1(1ppt)を越えるような超高純度氷が実現されるようになれば、氷に予想外の特異な性質が見出される可能性も否定し難い。

20 世紀は科学技術の発達によって人類の夢が次々に実現していった。とはいえ、科学はまだ始まったばかりであり、今後、何百年、何千年にも渡って発展を続けていくものであろう。重水やトリチウム水の物性については未解明の部分も多く含まれている。かように考えると、我々は未知の現象、未知の原理が詰まった宝石箱の中にいるのだといえる。そこには発見されることを待ち、科学的解明を待つ沢山の宝石がちりばめられているはずである。21 世紀には人類の夢を遥かに超えた潜在意識下の願望まで実現していくのであろう。そのような願望を雪氷学の分野でも描き実現していきたいものである。

1.1 水分子、双極子モーメント(Dipole moment)

氷を構成する水分子は図 1.1 のように酸素 1 原子と水素 2 原子が二等辺三角形の各頂点に配置された形をしている。酸素原子の電子雲は直径 0.28nm($\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)の大きさに広がっている。酸素原子と水素原子の距離は 0.096nm なので、水素原子核は酸素の電子雲に埋まっている。

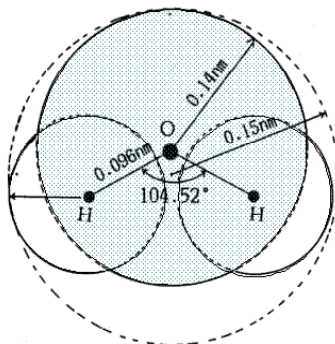


図1.1 水分子

水素原子核の周りを回る電子雲は図 1.1 の二つのこぶのように酸素の電子雲からわずかに突き出ているにすぎない。水素原子のたった一個の電子は水素原子核の周り(1s 軌道)だけを回っているのではなく、酸素の電子軌道(2p 軌道)にも入り込んで水素と酸素の電子軌道を共有するいわゆる混成軌道(1s-2p)を運動する。水素に所属する電子が酸素の軌道へ遊びに行くために分子全体としては中性なのに、局所的な電荷の偏りが発生し、酸素原子核のまわりは負電荷(-0.34e)、水素原子核の周りは正電荷(0.17e)を帯びることになる(e は一個の電子のもつ電荷で $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$)。この分子分極という電気双極子を持つことのため水が各種の物質を溶かす活動的な能力を与えられるとともに、水や氷が様々の特異な性質をもつ原因

となっている。

原子の半径は酸素 0.14nm($\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)、水素 0.12nm、酸素と水素の距離は 0.0957nm、水分

第 1 章 水の構造

子(水蒸気) では $\angle \text{HOH}$ の角度は 90° より少し大きい 104.52° になっている(図1.1)。

表 1.1 酸素原子と水素原子

	原子核	個数	電子数
O	陽 子 p	8	8
	中性子 n	8	
H	P	1	1

水分子は直径が 0.3nm の球に近い

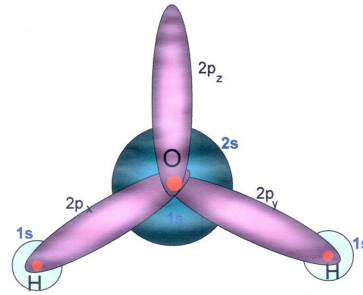


図 1.2 水分子の電子軌道

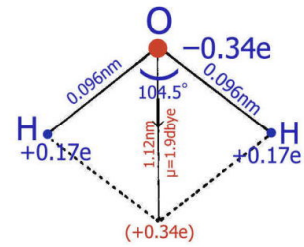


図 1.3 水分子の双極子

酸素原子単独での p_x , p_y 電子軌道間の角度は 90° であるが, p_x , p_y 軌道に水素原子が結合することで, 図 1.2 のように水素原子核間の正電荷による反発力によって結合角が 14.5° 余分に広げられるのである。水分子の双極子モーメント μ を図 1.3 に示す。

$$\mu = 1.834\text{debye (デバイ)} \quad (1.1)$$

$$1\text{ debye} = 1 \times 10^{-18} \text{ esu (静電単位)} = 3.33 \times 10^{-33} \text{ C} \cdot \text{m} \quad \text{C はクーロン}$$

$$\text{電荷 } e = 4.8 \times 10^{-10} \text{ cgs 静電単位} (= 1.6 \times 10^{-19} \text{ C (クーロン)})$$

$$\mu = \ell e = 0.122 \times 10^{-9} (10^2) (0.34 \times 1.64 \times 10^{-18} \text{ esu}) \quad (1.2)$$

$$= 2 \times 0.17e [2 \times 0.96 \times 10^{-8} \cos(104.5/2)] = 1.9\text{debye}$$

(注: debye は cgs 静電単位系で表された数値なので長さ ℓ および OH 間距離に cm 単位を用いている)

水があらゆる物質を溶かす性質は水分子の電気双極子モーメント (有極性分子) による。距離 ℓ の方向は電場の方向と同じ, 「一電荷から+電荷への向き」とする。したがって, 双極子の矢印は水素原子の方向を向く。水分子 (双極子) が物質の表面に図 1.4 に示すように静電的引力によって配向し, 次いで水分子の集団的熱振動によって金属原子や分子が液体の中に引き抜かれる。それが物質の水への溶解である。海水にあらゆる元素が含まれる原因には, 水分子が電気双極子であることが重要な役割を果たしている。(水分子が電気双極子を持つことは, 水道の蛇口から流れる細い紐状の水流に摩擦帯電させた棒を近付けると, 水流が湾曲することからもわかる。)

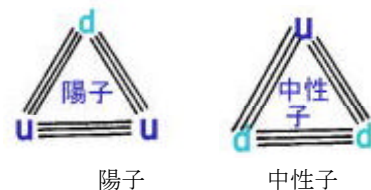
さて, 原子の大きさと質量は大変小さい。原子番号は原子を構成する陽子の個数であり, 水素を除くと多くの原子は陽子と同数の中性子から構成されている。したがって, 原子番号を 2 倍すると原子 1 モルの質量 (単位 g) にほぼ等しくなるので, 原子番号の 2 倍をアボガドロ数 $N (=6.02 \times 10^{23}/\text{mol})$ で割った値がほぼ原子一個の質量に相当する。原子を構成する電子, 陽子, 中性子の質量は以下の通りである。

電子の質量は $9 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 陽子の質量は $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 中性子の質量は陽子の質量よりわずかに大きい。原子の大きさ (電子雲の広がり) は $10^{-10} \text{ m} (=0.1 \text{ nm})$ 程度

水素の原子核 (陽子) の大きさは $(1.1 \sim 1.2) \times 10^{-14} \text{ m}$ 原子核の密度は $3.0 \times 10^{17} \text{ kg/m}^3$

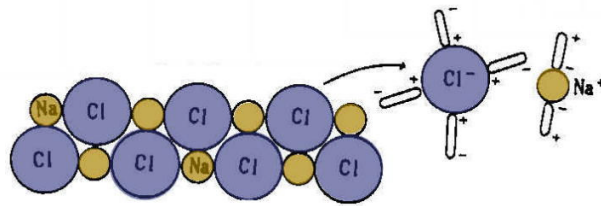
陽子と中性子

物質の究極の粒子で言うと, 電子はレプトンに分類される素粒子の一つであり, 陽子はより基本的な 2 個のアップクォーク u と 1 個のダウンクォーク d が三角形に結合したものであり, 中性子は 1 個のアップクォーク u と 2 個のダウンクォーク d が三角形に結合したものである。クォークを結びつけているのはグルオンと呼ばれる。クォークは単独で取り出すことはできない。



地球を構成する物質の質量は原子核の質量の和と考えて良い。原子核だけを集めて球状にすると,

地球は直径がわずか 400m の小さな物体にすぎなくなる。太陽の質量は地球の 33 万倍あるが、太陽系全体の質量でさえ原子核だけを集めれば直径 27.6km の小さな球体に収まってしまう。



NaCl が水に溶ける

図 1.4 NaCl の水への溶解

NaCl の水への溶解は NaCl 分子から Na^+ と Cl^- の原子への分解であるから、大きな熱の吸収があると予想される。しかし、NaCl を水に溶かしても熱の出入りが観測されない。その理由は $\text{Na} - \text{Cl}$ の結合を断ち切るには莫大な熱(吸熱)が必要であるが、溶解後に生ずる $\text{Na}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cl}^- \cdot b\text{H}_2\text{O}$ によってそれに匹敵する巨大なエネルギーが放出(発熱)され、これらの熱的に釣り合うために、見かけ上、反応による熱の発生が検出されないと説明されている。

塩水にアルコールを混ぜると(アルコールは水によく溶け、 Na^+ 、 Cl^- の周りの水分子を奪い取るから) $\text{Na} - \text{Cl}$ 間の間隔が減少し、塩の結晶が析出する。

砂糖(中性)は $\text{O} - \text{H}$ 原子団を多数もつ。そこに水分子がくっついて溶解が起こる。デンプンでは 1 個のコロイド粒子に数千の水分子がくっつき、膨張する。吸水性ポリマーやコンニャクなど多量の水を含みながら、どこを切っても水が出ず、絞っても水が出ないものもある。このような物質の中の水の水の特性にも興味を持たれる。

1.2 氷の分子構造

氷は酸素原子に関しては結晶であるが、水素原子に関しては無定形であると言われる。酸素原子の位置は一義的に決定されるが、水素原子に関しては酸素と酸素の結合線上に二箇所の安定な位置があり、どちらの位置を占めるか一義的に決定まらない。酸素原子に関しては図1.5に示されるように正四面体型模型の頂点と重心の位置にあり、重心と頂点を結ぶ 4 本の結合線上にそれぞれ一個ずつ水素原子が配置されている。

原子の位置決定に関する X 線回折では結合線上の二箇所に水素原子の回折像が得られ、初期には半水素モデルも提案された。

その後、水素に関しては無定形であるという認識が確立して、水素結合の特異性が明らかになっていった。

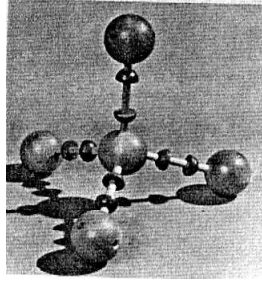
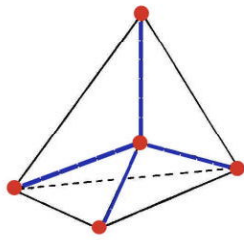
- (1) 正四面体の各頂点と重心に酸素原子がある。
- (2) 重心と各頂点を結ぶ四本の線上に水素原子が一個ずつある。(水素結合の完全性)
- (3) 重心の酸素原子の近くに 2 個の水素原子がある。(水分子の完全性)

問題 1. 三角形の頂点と各辺の中点を結んで得られる 3 本の直線は 1 点で交わる。この点は重心となることを証明せよ。

2. 高さ h の三角錐を底面に平行な面で切断して、上下二つに分割する。上下の体積が等しく

第 1 章 氷の構造

なる切断面の高さ h' を求めよ。



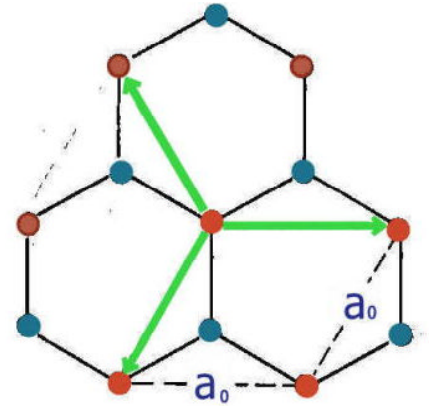
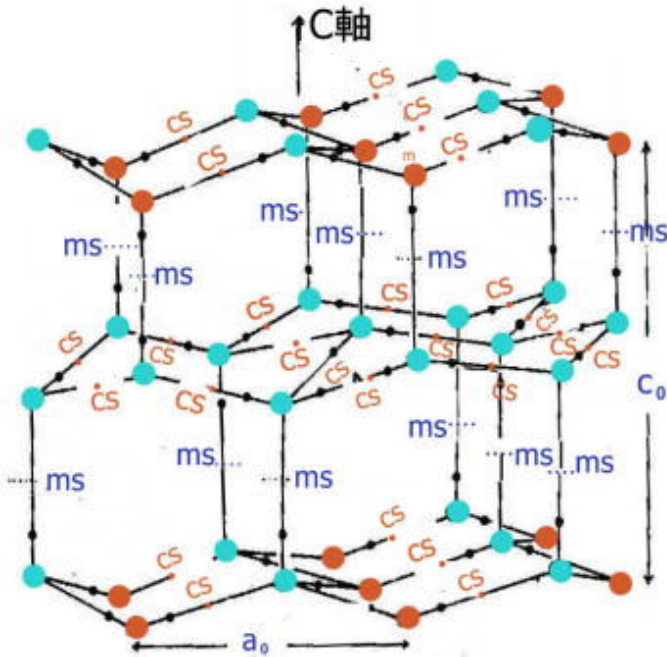
酸素原子を結ぶ結合線の長さ

(図の太線) はすべて等しく

0.276nm

破線の長さは 0.45nm

図 1.5 氷の四面体模型



上 ● 同一面にある酸素原子

● 同一面にある酸素原子

→ a 軸

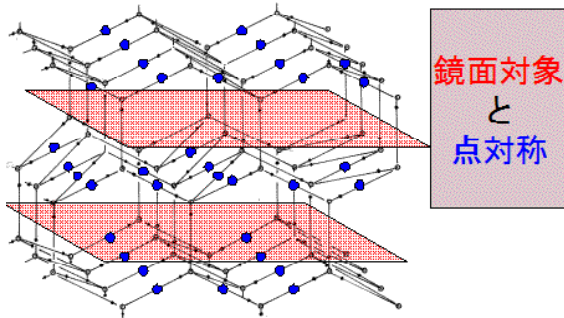
--- a₀ 軸の長さ

0-0 結合線の長さは 0.267nm

ms: 鏡映対称(全結合線の1/4)

cs: 点対称(全結合の 3/4)酸素原子に関する対称性

図 1.6 氷の分子配列 (●・●は酸素原子, ●は六方晶の基本格子を示す)



鏡面对称
と
点対称

図 1.7 鏡映対称と点対称(酸素原子の対称性)

C 軸方向の結合線の中点を結んだ面は鏡映対称
斜めのジグザグ結合線の各中点●は点対称

表 1.2

氷の a 軸および c 軸の長さ と c/a の値

温度, °C	a, nm	b, nm	c/a
-10	0.45190	0.73616	1.6291
-20	0.45169	0.73570	1.6288
-40	0.45128	0.73500	1.6287
-60	0.45088	0.73440	1.6289
-80	0.45052	0.73388	1.6290
-100	0.45021	0.73344	1.6291

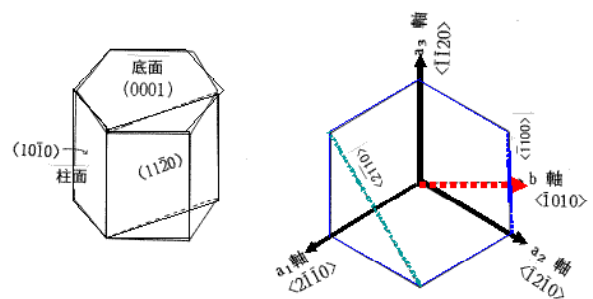


図 1.8 結晶方位 < > と面記号 ()

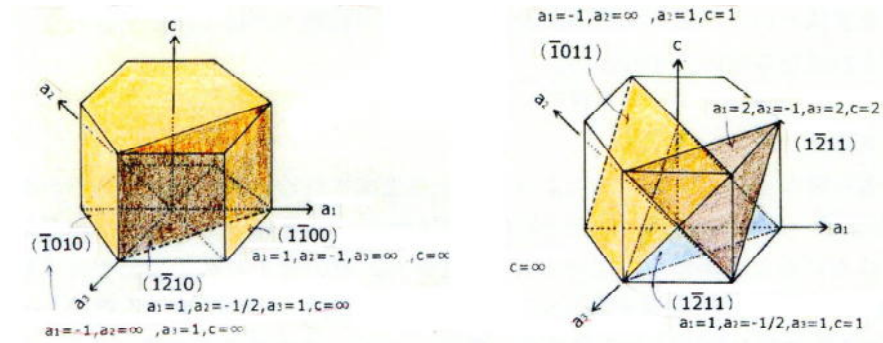


図 1.9 結晶面の指数表示(平行な面は同一指数で表示される)

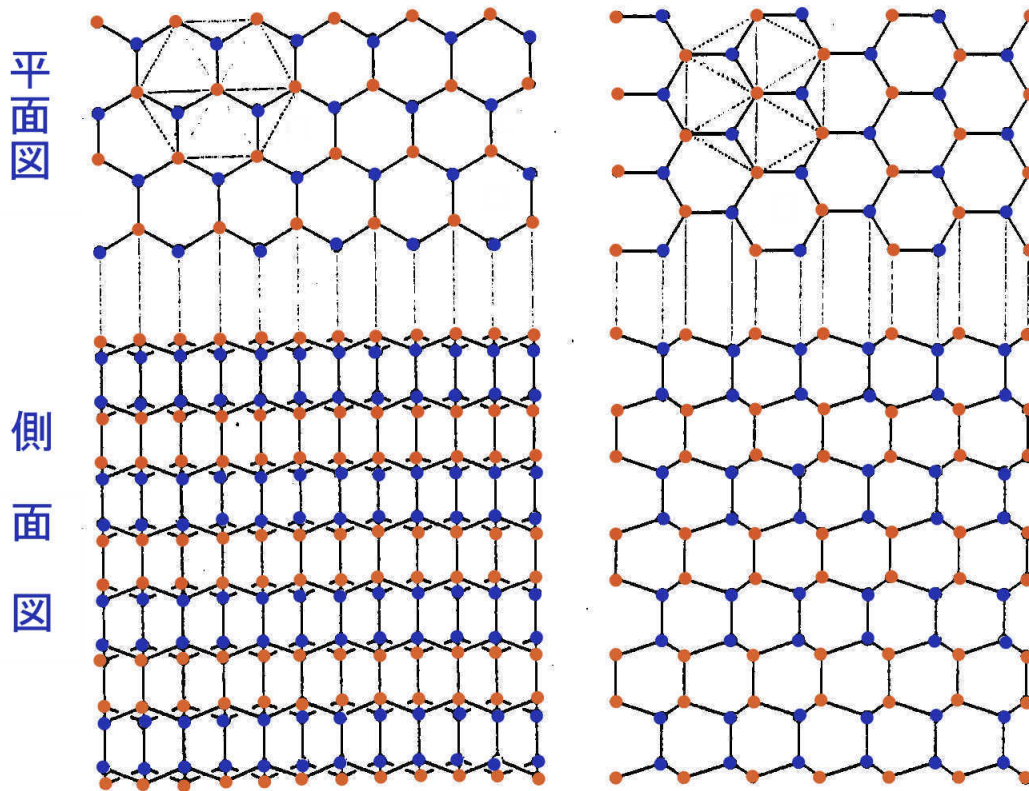


図 1.10 氷の結晶構造

平面図の●同士は同一平面上にあり，●同士は別の同一平面上にある

側面図の●を横につないだ線上の酸素原子は同一水平面 ●を横につないだ線上の酸素原子は同一水平面にある

図 1.10 の c 軸方向の結合線の中点を結ぶ水平面に鏡を置くと上下の酸素原子が重なり，結合線も重なるので鏡映対称(ms, mirror symmetry)となる。斜めの結合線の中点は酸素原子に対しては点対称(cs, center symmetry)である。

1.3 水素結合 (Hydrogen bond)

水素結合の原因として第一に考えられるのは静電力である。すなわち， $X-H\cdots Y$ の X が H の電子を自分の方に引き付けて，水素原子核すなわちプロトンに裸にする。このために Y は H の電子雲による反発をあまり受けることなく $X-H$ 基に近付き得る。そしてもともと Y 自身かなりの程度負電荷をもっているから，ここでプロトンの正電荷との間に相互に強い静電引力が働くことになる。

第 1 章 氷の構造

この考えにしたがって、 $X-H$ 基またはこれを含む原子団をプロトン供与体、 Y 原子またはこれを含む原子団をプロトン受容体という。多くの水素結合は上に述べた静電力だけでは説明されないで、共有結合の要素をも考えねばならない。すなわち、



プロトン供与体

受容体

のような二つの極限構造の間の量子力学的共鳴によって結合が生成されると考えるのである。なお近年は $X-H$ 基と不飽和結合 ($C=C$, $C \equiv C$ など) にあずかっている π 電子との間にも水素結合類似の弱い結合が形成されていることが知られている。(π 電子: 2 原子分子の電子状態を分子軌道関数で表すとき、分子軸の周りの角運動量量子数が ± 1 の軌道を π 軌道、それに属する電子を π 電子という。拡張して分子面に反対称な軌道にある電子を π 電子という)。水素結合を形成すると、 $X-H$ の伸縮振動の振動数が結合していないものより低くなり、また X と Y との原子間距離が $X-H$ 基と Y 原子とのファン・デル・ワールス半径の和よりも短くなる。逆に、これらは水素結合形成の証拠であると考えられている。水素結合は分子間に形成される場合と、分子内に形成される場合がある。分子間の水素結合は物質の蒸発熱や誘電率に著しい影響を与える。

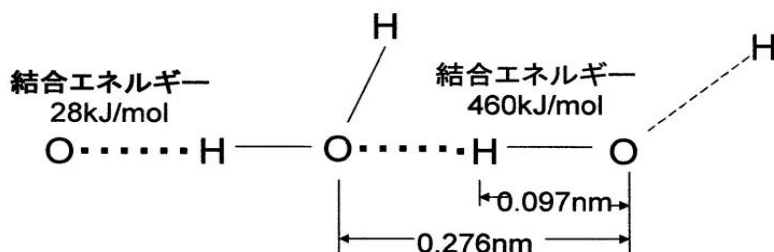


図 1.11 水分子の水素結合

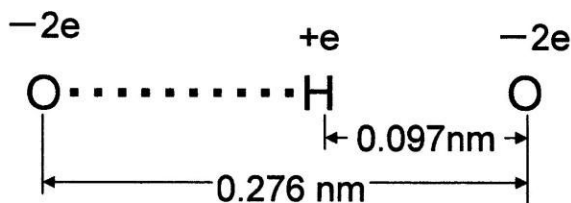


図 1.12 水素結合における電荷分布模型

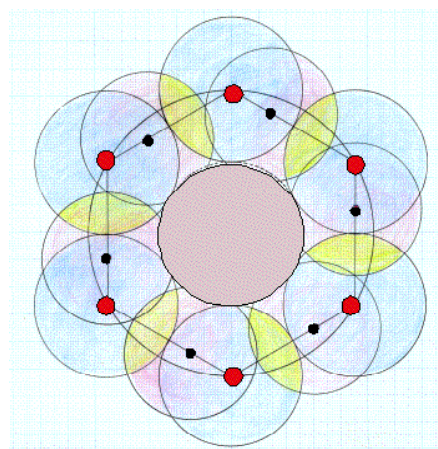


図 1.13 水素結合における電子雲の重なり(黄色)

一分子当りの水素結合のエネルギーは

$$28 \text{ kJ/mol} = 28 \times 10^{22} \text{ eV} / (1.6 \times 6 \times 10^{23}) = 0.29 \text{ eV/分子} \quad (1.3)$$

$O-H$ の結合エネルギーは $460 \text{ kJ/mol} = 4.76 \text{ eV}$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ erg} = 1.6 \times 10^{-22} \text{ kJ}$$

バナール・ファウラーの規則(アイスルール, ice rule)

Bernal と Fowler(1933)は氷や水の分光学的研究などから、氷では H_2O は水分子の性質を失っておらず、かつ水素の位置について次の二つの原則のあることを示した。

- (1) 酸素原子と酸素原子を結ぶ各水素結合線上に一個の水素原子がある。(水素結合の完全性)
- (2) 酸素原子の近くに 2 個の水素原子がある。(水分子の完全性)

誘電分極（7 章）の測定から、水素原子核（プロトン）の入れ代わりは 1 秒間に 1 万個であることも知られている。

1.4 氷の格子欠陥

水分子は完璧にバナール・ファウラーの規則を満たすように配列しているのであろうか？殆どは満たされている。しかし、1 億分の 1 程度の極めて僅かな部分で規則が満たされていない。

1962 年スイスの 2 人の化学者バーゼル大の W.カーンと M.シュルカウフは奇妙な結果を報告した。彼らは結晶の中での水分子の動きを追跡できるようにトレーサとして重水素 D または酸素同位体 O^{18} で目印を付けた。それまで、氷は O 原子については結晶であるが、H 原子核は O—O 結合線上を行ったり来たり、また隣接する O—O 線に乗り移ったり、活発に移動していると考えられていた。しかし、驚いたことに、結晶中での拡散の割合は両者で同じであることがわかったのである。

目印をつけた原子はバラバラの水素原子 H、または水酸基イオン OH^- として動くのではなく、完全な分子 H_2O の一部として結晶中を動き回っているのだということを示している。分子は普通の熱振動によって、ときおり、格子点から飛び出して、他の分子と分子の間の格子間に入ることがある。分子はそこからまた元の場所(空孔)に戻るか、あるいは格子間の隙間の中をさまよいはじめ、別の分子を追い出して、その位置を占める。

(1) 空孔

氷の内部を分子や原子が移動するのに拡散がある。氷の片面に HF(フッ化水素), HCl(塩化水素, 塩酸), NH_3 (アンモニア), D_2O (重水), T_2O (トリチウム水) などを含んだ氷を貼ると、これらの分子がやがて他端から検出されるようになる。端からいろいろな距離の切断面を調べると、端に近いところほど濃度が高く、他端へ向かうほど低濃度になっている。トリチウムは放射性なので、拡散の様子を検出するのに適している。これらの移動は氷の中を異物の分子が移動(拡散)していることを意味している。

さて、拡散現象はどのように説明されるのであろうか。隣接する格子点に分子が詰まっていれば、異物分子は身動きできない。分子が格子点から離れ、格子間の隙間に一時移動し、元の場所は別の分子で埋まる。格子間分子は格子間を移動して、別の空孔に入り込む。このような空孔を介して格子点を移動すれば、異物分子の遠距離への移動(拡散)が可能になる。氷の中では格子点から格子間への分子の離脱、格子間から格子点(空孔)への分子の移動が起こっていると考えられるようになった。

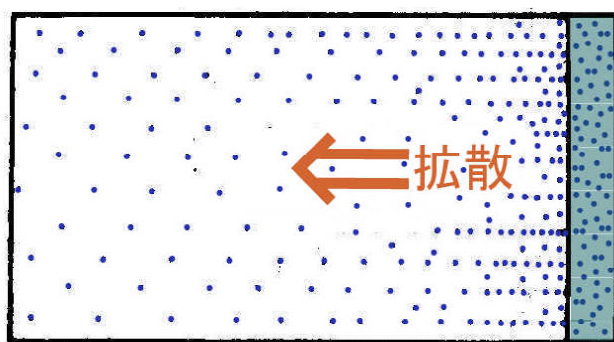


図 1.14 氷内部の異物の拡散

格子点から格子点への移動は空孔がある場合だけ可能である。異物分子や水分子は格子間に飛び出し、格子間を移動して一時的に別の空孔に入り込む。再度、格子間に移返動することを繰り返して、氷の内部を移動する。

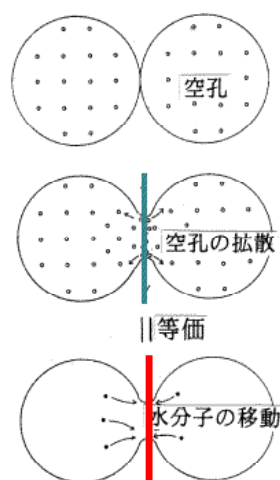


図 1.15 氷の焼結

異物の存在しない氷でも水分子は格子点から離脱して格子間分子に変わったり、空孔に移動している。張力を受けたり、温度が高くなると空孔濃度が増す。空孔濃度の高い部分から濃度の低い部分への拡散が生ずる。

第 1 章 氷の構造

二個の氷球を接触させておくと、接触面(ネック)が経過時間とともに太くなっていく。この焼結現象は氷を融かさな液体の中でも進行する。ネックが太くなるのはネックに向かって氷の分子が移動してくることを意味する。ネックには幾何学的形状に起因する張力が作用している。この張力によりネック部で空孔が次々に発生して、ネックが少し太くなる。空孔に隣接分子が入り込み、空孔が移動する。ネック部では張力と温度により決まる空孔濃度を回復しようとして新たな空孔が形成される。このようにして空孔の形成、格子間分子、空孔の拡散が焼結現象を説明することから、氷の中には空孔や格子間分子が存在し、それらが氷の内部を移動すると考えられるようになった。

融点よりやや低い温度の氷では分子は格子点から平均 100 万分の 1 秒間に 1 回飛び出していて、正常な格子点に再び戻るまでに平均 8 個分の分子の距離を移動している。(分子回転より 10 倍程速く起こっている)

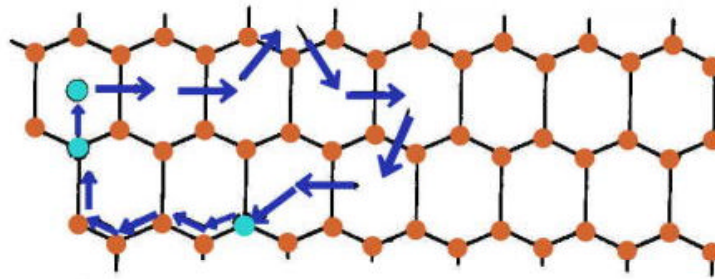


図 1.16 氷の内部での分子(格子間分子)の移動

氷の内部を分子のレベルで見ると完全性とはところどころにある欠陥で中断され、想像も出来ないほどのさまざまな無秩序が秩序性を破っている。そして、分子や欠陥の驚くばかり頻繁な往来が格子の中のいたるところにあふれている。

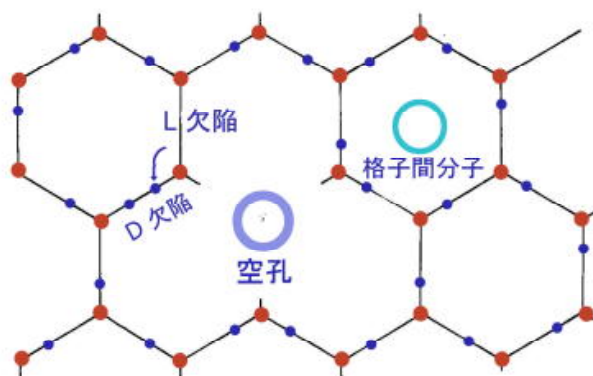
完全結晶よりもある濃度の空孔あるいは格子間分子を含む不完全結晶の方がより安定である。空孔あるいは格子間分子の平均濃度 n は、空孔あるいは格子間分子の形成エネルギーを E として、

$$n/N = \exp(-E/kT) \quad (1.4)$$

で与えられる。 N は分子数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

氷の空孔形成エネルギー E_v は Fletcher(1974)によると、 $E_v=42.8\text{kJ/mol}$ 。 -10°C では $n_v/N=3\times 10^{-10}$ (100 億個の分子に対し 3 個) $n_v=10^{19}\text{m}^{-3}$ 、格子間分子の形成エネルギー E_i は Fletcher(1974)によると $E_i=58\sim 63\text{kJ/mol}$ である。平衡濃度は $n_i/N=3\times 10^{-13}$ 、 $n_i=10^{16}\sim 10^{17}\text{m}^{-3}$ 格子間分子 n_i の濃度は空孔 n_v の濃度の 1/100 から 1/1000 であり、氷結晶内の拡散に対しては格子間分子 n_i より空孔 n_v の方が重要である。

氷の格子欠陥(lattice defect)には点欠陥(point defect)、線欠陥(line defect)、面欠陥がある。点欠陥には空孔(Vacancy)と格子間分子(interstitial molecule)がある。



正常な結合にある分子が回転することで、一対の D 欠陥と L 欠陥が形成される。各欠陥は水分子の回転により、独立に移動する。

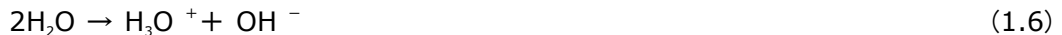
図 1.17 空孔と格子間分子、D、L 欠陥

氷中の拡散が水素原子単独では起こらず、水分子の形で移動していくといわれる。一方、水に少量の D_2O を加えると、 D_2O は直ちに HDO になる。それでは氷に D_2O を加えれば、どうなるのであろうか。水の場合のように HDO 分子に変わって拡散していくのであろうか、それとも D_2O 分子を保ちながら拡散するのであろうか、気がかりな点である。

(2) D, L 欠陥(配向欠陥)

酸素原子を結ぶ線上に水素原子が二個(D 欠陥) あったり、水素原子が全くなかったり(L 欠陥) とバナール・ファウラーの規則を満たさない、D 欠陥(D はドイツ語の Doppel) , L 欠陥(L はドイツ語の Leer) のような Bjerrum 欠陥がある。O—O 結合線上に水素原子が存在しない場合が L 欠陥であり、O—O 結合線上に 2 個の水素原子のある場合が D 欠陥である。

正常な水素結合を B とすると、



D, L 欠陥の濃度を n_D, n_L , イオン欠陥 H_3O^+, OH^- の濃度を n^+, n^- とすると、

$$n_D/N_B = n_L/N_B = (K_{DL})^{1/2} = \exp(-E_{DL}/2kT) \quad (1.7)$$

$$n_+/N = n_-/N = (K_{\pm})^{1/2} = \exp(-E_{\pm}/2kT) \quad (1.8)$$

完全な水素結合状態にある水分子の一個が 120° 回転することによって、水素原子の存在しない結合と水素原子が 2 個存在する結合線が対となって現れる。ひとたび D, L 欠陥が発生すれば、D 欠陥を含む水分子の回転によって、もとの D 欠陥は正常な結合に戻り、回転先に D 欠陥が移動する。一方、L 欠陥の場所に隣接する水分子の回転によって水素原子が移動すると、L 欠陥は正常な結合に戻り、回転先に L 欠陥が移動する。このように、水分子の回転によって D, L 欠陥はそれぞれ独立して移動していく。また、D 欠陥の水分子が L 欠陥の場所に回転すれば、一対の D, L 欠陥が消滅し、完全な結合に戻る。氷の中では D, L 欠陥の生成、移動、消滅が絶え間なく行われており、生成と消滅の割合は温度の関数となり、温度の高いほど欠陥の数が多い。氷分子は熱振動しているから、氷の中には図 1.18 の A, B で示された D, L 欠陥が常に温度に依存するある割合で存在している。

D, L 欠陥を導入した方が氷の系のエネルギーが小さくなることから、D, L 欠陥濃度の温度依存性も導かれた。

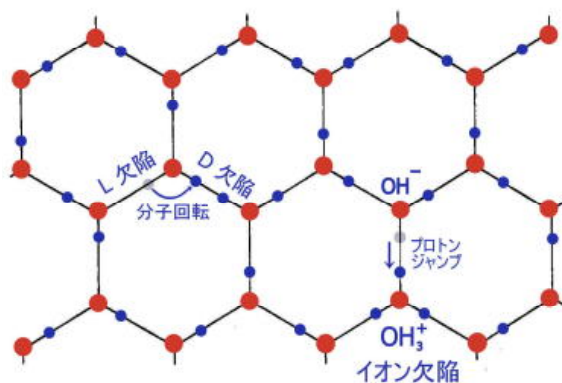


図 1.18 D, L 欠陥とイオン欠陥(OH_3^+, OH^-)

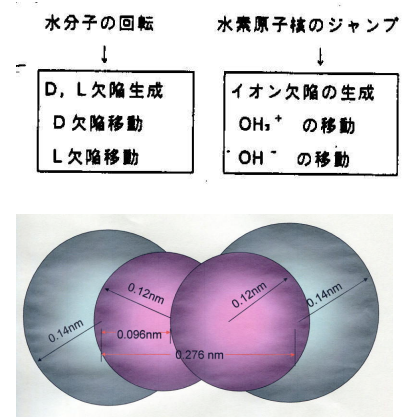


図 1.19 D 欠陥における電子雲の重なり

正常な H_2O 分子から水素原子核を奪うのに要する活性化エネルギーより、 H_3O^+ イオンから水素原子を追い出すのに要する活性化エネルギーの方が小さい。 OH^- より H_3O^+ の方がはるかに動きやすい。

しかし、D, L 欠陥の存在はどのようにして立証されるのであろうか？氷の内部での拡散や焼結が

第 1 章 氷の構造

空孔の存在や氷内部の分子、原子の移動を立証したように、D, L 欠陥を立証する物理現象はないのであろうか。D, L 欠陥は分子に欠陥があるのではなく、分子(双極子)の配列上の問題である。

(3) イオン欠陥

24.5mm 立方の氷に 200V の電圧を加えると、この立方体の中を 100 万分の 1 アンペアの電流が流れる。氷の中のイオンには H_3O^+ (ヒドロニウムイオン), OH^- (ヒドロキシルイオン) があるが、その割合は極めて少なく、ほぼ一兆の分子毎に各イオンが一個あるにすぎない。しかし、このイオンは氷の中では非常に早く移動する。イオン欠陥、配向欠陥の形成エネルギーは -10°C で 93kJ/mol , 66kJ/mol で純氷におけるイオン欠陥および配向欠陥の数濃度は $8.4 \times 10^7\text{mm}^{-3}$, $7 \times 10^{12}\text{mm}^{-3}$ であり、Eigen et al (1964) によると H_3O^+ イオンの移動度 μ は $\mu^+ = 0.075(\text{m/s})/(\text{V/m})$ である。

イオン欠陥は水素結合線上での水素原子核の移動によって発生する。移動元では水分子から水素原子核(陽子)が一個失われるので OH^- イオンになり、移動先には水素原子核が一個増えるので OH_3^+ イオンが形成される。この場合、水素原子ではなく、水素原子核だけが移動することに注意して欲しい。電子を残したまま、陽子だけが単独で移動することにより、電荷の残存や移動を引き起こしている。 $+$ イオンと $-$ イオンは対で形成される。しかし、ひとたび形成されたイオンはそれぞれ単独に移動できる。 OH_3^+ に注目すれば、このイオンから水素原子核が結合線上のもう一方の酸素原子側に移動すれば、移動元は正常な水分子に戻り、移動先が OH_3^+ イオンに変わる。同様の移動によって OH_3^+ イオンの正常化と新しい OH_3^+ イオンの形成が行われ、見かけ上、イオンの場所が移動していく。しかし、実際には水素原子核(陽子)が玉突きのように入れ替わって移動している。この水素原子核が持っていた電子はイオンが最初に生成された場所に残したままである。一方、 OH^- イオンに着目すると、このイオンが水素結合線上の他方の酸素原子に結合している水素原子核を奪い取ることで通常の水分子に戻る。そして、 OH^- イオンの位置が水素原子核のジャンプ元に移動する。新しい OH^- イオンが水素結合線上の他方の水素原子核を奪うと、正常な水分子に戻り、 OH^- イオンの位置がさらに移動する。この場合も、実際に移動しているのは水素原子核である。このイオンの通過した後は水素原子を構成する電子が次々と隣接するものと入れ替わった形になる。氷の中のイオンの挙動は水素原子核と電子は一体不離のものではなく、頻繁に離れ、別の電子と入れ替わることを示している。

不純物(点欠陥)

不純物は格子点または格子間に入っていないなければならない。 NH_3 , HF , HCl の分子が H_2O と置換すると、1 つの D 欠陥または L 欠陥を生ずる。

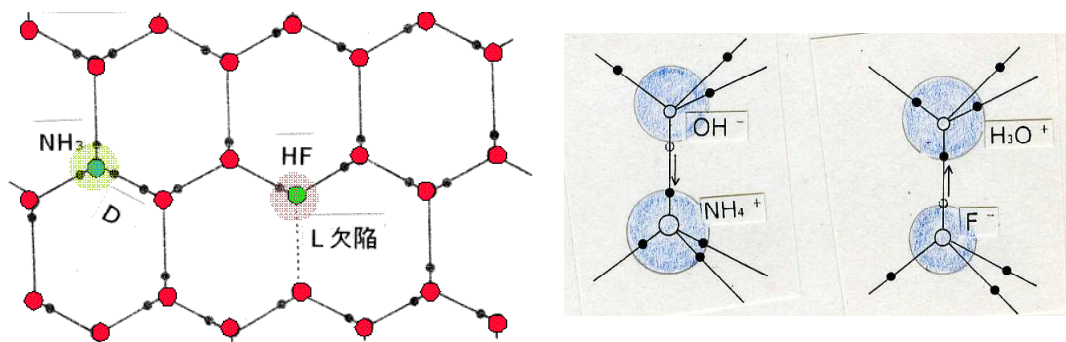


図 1.20 不純物による点欠陥

プロトンが結合線上をジャンプすると、



天然氷には NH_3 , HF はほとんど含まれないが、 Cl はかなり含まれている場合がある。 NH_3 , HF , HCl

のドーピングにより電気伝導度が増すのは、氷の中に NH_4^+ 、 F^- 、 Cl^- などが作られ電荷の運び手となる OH^- 、 H_3O^+ イオンが発生することによる。

氷の息づかい：氷は生きている

氷は生きているといわれる。接触させた氷球が経過時間とともに太い結合に変化する焼結現象や多結晶氷を構成する氷の結晶粒の中に大きくなったり小さくなったりする結晶粒の現れる粗大化、氷中にある異物の原子や分子の拡散、氷の電気伝導などは氷の息づかいを直接的に伝える。しかし、本節で学んだ氷の各種欠陥こそ「氷は生きている」ことを強く印象づけるものである。

-200℃の氷と-5℃の氷を比べると、氷を構成している水分子の熱振動が異なることに気づく。個々の分子は格子点の周りに熱振動している。温度が低いときは分子振動の振幅が小さく、温度が高いときは振動の振幅が大きい。ある温度を与えると、全ての分子が同じ振幅で振動しているのかというと、決してそうはならない。同じ温度でも振幅の大きい分子もあれば、振幅の小さい分子もある。また、同一の分子に着目しても振幅が大きくなったり小さくなったり変動する。

振幅が異常に大きくなったとき、分子は格子点から格子間の空間や別の空孔に飛び出す。温度が高いほど格子間に飛び出す分子は多い。この飛び出しと同時に、格子間から空孔へ戻る分子もある。分子が空孔へ戻れば、一對の格子間分子と空孔は消滅する。氷の分子は常に熱振動しているから新しい空孔と格子間分子の形成は絶えることなく続く。ある温度では、この形成と消滅がその温度に対応するある濃度でバランスしている。温度が低くなれば、もっと小さい濃度でバランスする。

空孔は格子間から移動する分子によっても埋められ別の場所に新しい空孔が発生するから、これによって、空孔は格子間を移動する。同様に格子間分子も格子間を移動するものである。

分子の熱振動には酸素原子核と水素原子核間の伸縮振動、分子の回転もある（1回転するような大きな回転ではなく、小さな角度ずれてまた戻るような回転振動である）。回転角度も一定ではない。小さな角度で振動している分子もあれば、大きな角度で回転振動する分子もある。同一分子についても、ある瞬間には小さな角度で振動しているが、次の瞬間には大きな角度で振動し、振動の角度を変えている。分子がちょうど120度の角度だけ回転する場合、分子と隣接する分子を結ぶ結合線上に水素原子が存在しない L 欠陥と、結合線上に 2 個の水素原子が存在する D 欠陥が対で発生する。A の分子が回転して、B の分子との間に D 欠陥を生ずると、B の分子は AB を結ぶ結合線上で反発力を受け、B 分子が回転して AB 間を正常な水素結合に戻す。しかし、その回転は B と C の分子の間に新しい D 欠陥を生ずる。そのため、C の分子は B からの反発力を受けて回転し、BC 間を正常な水素結合に戻す。次いで、C 分子の回転によって、E 分子との間の L 欠陥のところに回転したとすれば、CE 間は正常な水素結合に戻り、同時に L 欠陥も正常な水素結合に戻って、D 欠陥そのものも消滅する。L 欠陥についても同様で、ある程度移動したところで、D 欠陥の分子に辿り着き、D、L 共に消滅して、正常な水素結合に戻る。氷中では D、L 欠陥の創成、移動、消滅が同時に進行する。高温ほど D、L 欠陥濃度は大きく、低温ほど濃度は小さくなるが、各温度でそれに対応する濃度を保ちながら創成と消滅が同時に進行している。

熱振動のうち酸素原子核と水素原子核の伸縮振動からイオン欠陥が生ずる。通常、小さな伸び縮みの伸縮振動を続けているが、まれに、伸び量が異常に大きくなったとき、水素原子核が隣接する水分子に飛び移る。この時、水素の電子は酸素原子核と水素原子核を結びつけるように両原子の周りを大回りしているから、酸素原子の軌道上にいたときに水素原子核が飛び出すと、酸素原子に電子を残したまま、水素原子核だけが隣接する水分子に飛び移る。このようにして水素原子核を受け入れた分子はプラスの電荷を持ち、水素原子核を送り出した方は電子が残るのでマイナスの電荷を帯びるのである。プラスの電荷をもった水分子は隣接する正常な水分子との間の水素結合の引力（電気的引力）が強くなって、水素原子核が飛び移る。このようにしてプラスの電荷が格子点を移動する。一方、マイナスの電荷を持つ分子も隣接する水素結合線上で水素原子核（プラスの電荷を持つ）を引きつけて奪い取る。当然、マイナスの電荷を持つ分子に位置が移動する。このようにして、プラス、マイナスの電荷の移動が格子点上の分子間で行われ、異なる電荷を持つ分子同士で水素原子核の飛び移りが行われると一對のイオン欠陥が消滅する。氷の中ではこのような消滅と新しいイオン欠陥の発生が同時に行われ、各温度に対応する濃度のイオン欠陥が常に存在している。

水分子の熱振動によって空孔、格子間分子、D、L 欠陥（配向欠陥）、イオン欠陥の生成、移動、消滅が驚くほど頻繁に行われている。氷の分子は格子点にじっとしているのではなく、活発な分子の入れ替え、分子の方向の変化、水素原子核の移動、水素原子核と酸素原子核間での電子の移動が起こっている。

1.5 氷の状態図、氷の多形

温度と圧力によって物質は液体、気体、固体の三態をとる。それぞれの存在領域を温度、圧力の図表上で示したのが状態図である（図 1.21）。氷に高い圧力が加わると結晶形が変化する。氷には I から XI までの結晶が知られており、これらを図表上に表したものを氷の多形（図 1.23）という。

第 1 章 氷の構造

1 気圧は 10^5Pa に等しく、水の三重点は 615Pa である。状態図は水、氷、水蒸気だけが詰まった容器の中（空気は含まれていない）で実現される。三重点では水、氷、水蒸気の界面の温度、圧力はそれぞれ等しい。

1 気圧 = $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

三重点(真空容器中で水・氷・水蒸気が共存)

圧力: 615Pa (= 6.15mb), 温度: $+0.01^\circ \text{C}$

四重点(大気中におかれた容器中で水・氷・水蒸気・1気圧の大気が共存) 圧力: 10^5Pa , 温度: $+0.00^\circ \text{C}$ 大気

中での圧力は 10^5Pa (1 気圧) であるから、大気中の水、氷、水蒸気の共存は三重点ではなく、四重点と称すべきである。大気中で水、氷、水蒸気が共存しても三重点とは言わない。その理由は、水蒸気の圧力（分圧）は三重点の圧力 615Pa に等しいが、水と氷に加わる圧力は三重点の圧力より 100 倍以上大きい 10^5Pa (大気圧) になるからである。そのためこのときの共存温度は $+0.01^\circ \text{C}$ ではなく、圧力による融点降下と空気の溶解による氷点降下が加わり、 0.00°C となる。

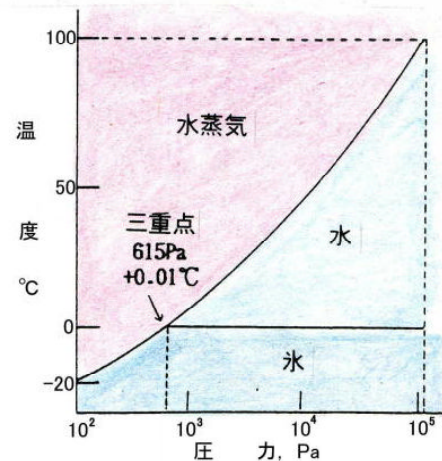


図 1.21 氷の状態図

圧力による融点効果 dT/dP はクラジウス・クラペイロンの式*

$$dT/dP = (V_A - V_B) / (S_A - S_B) = \Delta V_{AB} / \Delta S_{AB} = T \Delta V_{AB} / L_{AB} \quad (1.9)$$

$T = 273.15 \text{K}$, 氷の融解熱 $L_{wi} = 333.6 \text{kJ/kg}$, 水と氷の比容の差 $\Delta V_{wi} = -9.15 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{kg}$ から

$$dT/dP = -7.4 \times 10^{-8} \text{K/Pa} = A \quad (1.10)$$

空気が水に溶解することによる氷点降下に関しては、気体の溶解度が圧力に比例することから、空気の溶解による氷点降下も圧力に比例し、比例係数 B は

$$B = -2.4 \times 10^{-8} \text{K/Pa} \quad (1.11)$$

である。

したがって、水、氷、空気に同じ圧力 P が加わっている場合、温度のずれ ΔT は

$$\Delta T = AP + BP = (-7.4 \times 10^{-8} - 2.4 \times 10^{-8}) \times 10^5 = -0.01 \text{K}$$

$$dT/dP = -1.0 \times 10^{-8} \text{K/Pa} \quad (1.12)$$

となる。

ただし、大気圧が 10^5Pa (=1 気圧) で、水と氷にだけ圧力 dp が加わるときは

$$T = AP = -2.4 \times 10^{-8}$$

となる。

*クラジウス・クラペイロンの式の導出法

水(w)と氷(s)のそれぞれについて、 1kg の質量に注目して、ギブスの自由エネルギー G をあらわすと、

$$G_w = U + P_w V_w - TS_w \quad (1.14)$$

$$G_s = U + P_s V_s - TS_s \quad (1.15)$$

ただし、 U は内部エネルギー、 P は圧力、 V は比容、 T は温度、 S はエントロピーである。

平衡状態では $G_w = G_s$ である。今、水と氷に加わる圧力がともに dP だけ増すことによって、温度が dT だけ変化して、新しい平衡に達したとすれば、

$$dG_w = V_w dP - S_w dT \quad (1.16)$$

$$dG_s = V_s dP - S_s dT$$

新しい平衡状態では

$$G_w + dG_w = G_s + dG_s \quad (1.18)$$

であり、 $G_w = G_s$ の関係があるので、 $dG_w = dG_s$ となる。(1.16)式と(1.17)式を辺々相引くと $0 = (V_w - V_s) - (S_w - S_s) dT$ となり、

$$dT = [(V_w - V_s) / (S_w - S_s)] dP \quad (1.19)$$

が導かれる。

$$dS = S_w - S_s = dQ/T = L/T$$

dS は水と氷のエントロピー差つまり融解のエントロピー、 dQ は氷の融解熱 $L (=334\text{kJ/kg})$ に等しい。 $dP=0$ での平衡状態を $T^0 (=273\text{K})$ とすると、(1.19)式は次のように書ける。

$$dT = (L/T^0) (V_w - V_s) dP = AdP \quad (1.20)$$

大気圧下の四重点 (水, 水蒸気, 氷, 空気 (1 気圧)) の温度は三重点の温度 $+0.01^\circ\text{C}$ から 1 気圧の加圧による融点降下分と空気の溶解による氷点降下分を補正して 0.00°C となるのである。

氷の多形を図 1.23 に示した。氷 I ~ 氷 IX までの結晶形と密度を表 1.3 に、三重点の圧力と温度を表 1.2 に示した。図 1.23 の液相線が右下がり (加圧による融点降下) の氷 I の領域では氷の密度が液体の密度より小さい。しかし、氷 III, VI, VII のように右上がりの曲線のところ (加圧による融点上昇) では液体より氷の密度が大きくなっている。

表 1.2 高压氷：三重点の圧力と温度

三 重 点	圧 力, MPa	温 度, $^\circ\text{C}$
I - L - V	0.0006	+0.01
I - L - III	207	-22.0
III - L - V	346	-17.0
V - L - VI	625	+0.16
VI - L - VII	2150	81
I - II - III	213	-34.7
II - III - V	344	-24.3
VI - VII - VIII	2120	5

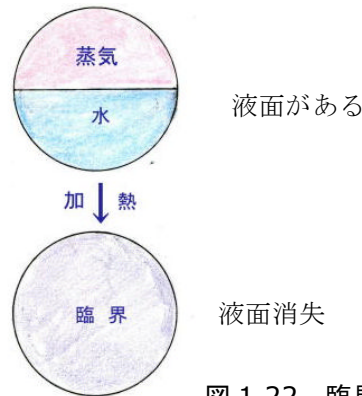


図 1.22 臨界 (374°C , 22MPa)

表 1.3 氷の多形 (結晶形と密度)

氷	結 晶 形	密度, kg/m^3	格子定数, $\text{nm} (=10^{-9}\text{m})$
氷 I h	六方晶	931	$a=0.45, c=0.732$
氷 I c	立方晶	930	$a=0.635$
氷 II	菱面体晶	1180	$a=0.797, \alpha=113.1^\circ$
氷 III	六方晶	1160	$a=0.673, c=68.3$
氷 IV	菱面体晶	1270	$a=0.760, \alpha=70.1^\circ$
氷 V	単斜晶	1270	$a=0.922, b=0.754, c=1.035$
氷 VI	六方晶	1310	$a=0.627, c=0.579$
氷 VII	正方晶	1490	$a=0.343$
氷 VIII	六方晶	1490	$a=0.480, c=0.699$
氷 IX	六方晶	1160	$a=0.673, c=0.683$

密閉された容器に入った水に圧力を加え、温度を高めていくと、液体とも気体とも区別のつかない状態 (境界面つまり液面が消失, 図 1.22) が現れる。この状態を臨界という。水の臨界点の温度は 347.15°C 、圧力は 218.3 気圧 ($2.18 \times 10^7\text{Pa}$)、密度は 0°C のときの水の密度の $1/3$ に減少し、比容 (密度の逆数) は $3 \times 10^{-3}\text{m}^3/\text{kg} (= 59 \times 10^{-6}\text{m}^3/\text{mol})$ となる。圧力による収縮より、温度

第 1 章 氷の構造

による膨張が勝るため、液体の密度は小さくなる。

圧力（静水圧）を加えると融点さが下がる物質は氷以外では、ゲルマニウム、シリコン、ビスマス、アンチモン、ガリウムなど半導体に属する少数の物質に限られる。その他の通常の物質は静水圧が加わると融点は上昇し、融けにくくなる。たとえば、地球の中心核は鉄やニッケルの固体の核であるといわれる。中心部の温度は 6000K、圧力は 330 万気圧 ($3 \times 10^{11} \text{Pa}$) と推定されている。地表では鉄の融点は 1810K、融解熱は $2.69 \times 10^5 \text{J/kg}$ 、密度は $7.89 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ であるが、圧力や温度によってこれらの値は変わる。6000K の高温でもなお固体として存在できる理由は圧力による融点上昇のためと解釈される。

地表から深さ 4982km、外核の平均密度は 12000kg/m^3 なので、外核の鉄の密度（外核は液体）を 13000kg/m^3 と仮定し、深さ 5121km、内核の密度を 15000kg/m^3 と仮定すると、融点上昇 ΔT は

$$\Delta T = (1810/2.69 \times 10^5) (1/0.13 - 1/0.15) \times 10^{-5} \times 10^{11} = 6930 \text{K}$$

となり、融点上昇がいかに大きいかかわかる。内核の温度は約 6000K 程度と推定されている。

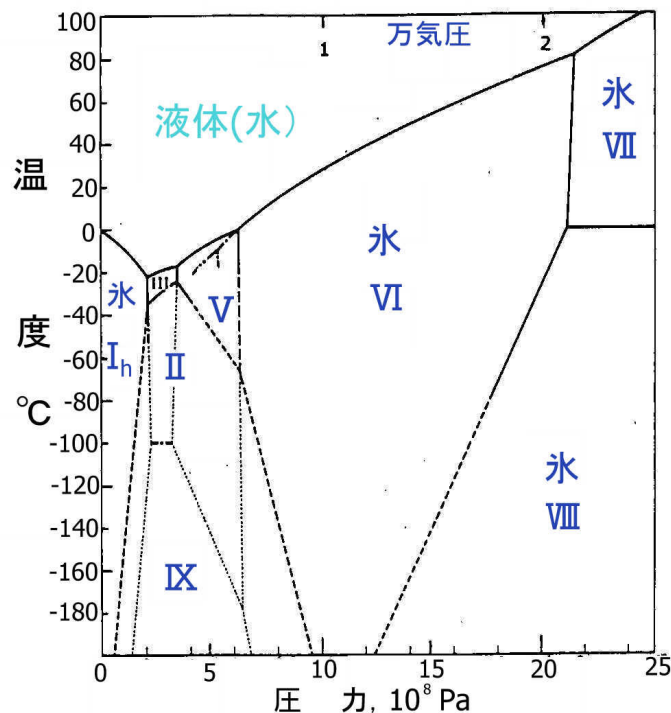


図 1.23 氷の多形

横軸に圧力、単位 10^2MPa 、縦軸に温度 $^{\circ}\text{C}$ が目盛られ、液体と固体の存在領域および各相の固体の存在領域を示した図、液体の水には -22°C の最低温度がある。右下がりの曲線は氷点降下（圧力融解）、右上がりの曲線は氷点上昇の領域である。

氷の多形を図 1.23 に示した。氷 I ～ IX までの三重点の温度と圧力を表 1.2 に、結晶形と密度を表 1.3 に示した。図 1.23 の液相線が右下がりの氷 I の領域では氷の密度が液体の密度より小さい。しかし、氷 III、IV、VII のように右上がりの曲線の所では液体より氷の密度が大きくなっている。

1.6 残余エントロピー

氷は酸素原子に関しては位置が定まっているから結晶であるが、水素原子に関しては位置が一義的には定まっていないから結晶ではなく非晶質であるといわれる。酸素原子と酸素原子を結ぶ結合線上に水素原子が占める安定な位置は二箇所ある。一方、結合線上に水素原子は一個しかないので、水素原子がどちらの位置にいるかは定かでない。観測の度ごとに違う方の位置にいるであろう。この無秩序な関係は温度を下げていくと絶対零度まで続くのであろうか？それとも水素原子に関しては無秩序のまま絶対零度あるいは温度低下の過程で固定されてしまうのであろうか？

この疑問への解答は比熱の測定によりもたらされた。測定の結果は絶対零度でも比熱は 0 にならないということであった。つまり、水素原子の配置は絶対零度でも定まらない。絶対零度における水素原子の配置の自由度は残余エントロピーと名付けられ、ポーリング (L.Pauling, 1935) により水素原子の配置の数として理論的に証明された。

氷の中の水分子の向きは互いに独立ではない。ひとたび、ある分子に対して一つの特的な向きが選ばれれば、2 番目の分子が最初の分子とうまく水素結合を作る方法は 3 通りしかなく、その仕方で最初の分子と結び付くとき、今度は隣接分子のとりうる向きにさらに制限が付く。ポーリングはこの系に対する可能な向き方の平均数は 1 分子当り 1.5 であることを計算で示した。

バナール・ファウラーの規則を満たす水素原子の置き方を考えよう。

酸素原子の数を N とすると、水素原子および結合線の数 $2N$ である。(水素結合の完全性)

各結合線上に一個ずつ水素原子を置く方法は一つの結合線当り 2 つあるから、2 本なら $2 \times 2 (=2^2)$ 、3 本あるときは $2 \times 2 \times 2 (=2^3)$ 、4 本あるときは $2 \times 2 \times 2 \times 2 (=2^4)$ となるから、 $2N$ 本の結合線があるときの置き方は 2^{2N} 通りあることになる。

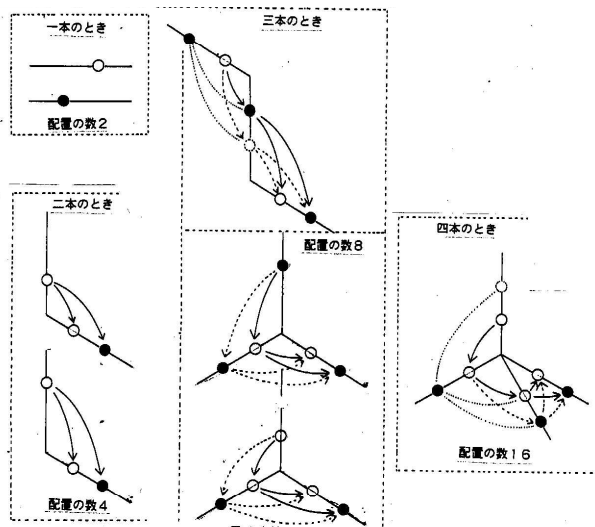


図 1.24 結合線上に水素原子を一個だけ置く方法

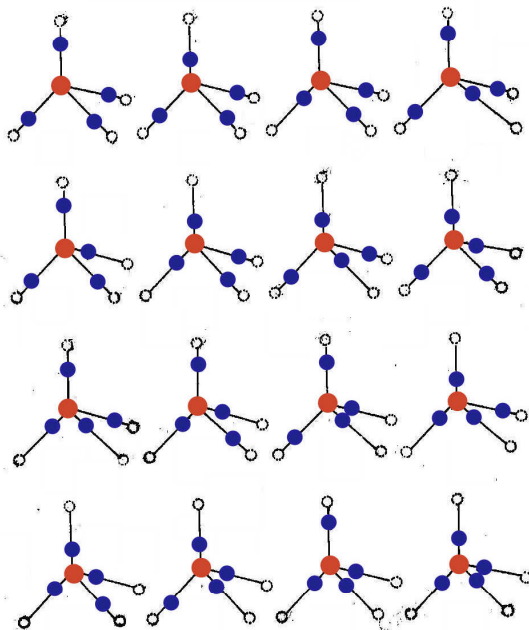


図 1.25 酸素原子の周りの水素原子の配置の数と水分子の構成数

結合線上に一個ずつ水素原子があるとして酸素原子が 2 個の水素原子を近くに有する確率を求めよう。酸素原子は 4 本の結合線を持っているので、4 本の結合線上に水素原子を一個ずつおく方法

第 1 章 氷の構造

は $2^4 = 16$ 通りである。次に、酸素原子の近くに 2 個の水素原子が置かれる方法は 6 通りであるから、配置の確率は $6/16$ となる(図 1.25)。N 個の酸素原子を考えると、各酸素原子の周りに 2 個の水素原子を持つ確率は $(6/16)^N$ に減少する。N を 1 モルの分子数に等しい 6×10^{23} 個としよう。

バナール・ファウラーの規則を満たす水素原子の配置の数 W は 1 モル当たり

$$W = 2^{2N} (6/16)^N = (3/2)^N \quad (1.21)$$

となる。

エントロピー S (J/(mol·K)) は

$$S = k \ln W = kN \ln(3/2) = R \ln(3/2) = 0.805 \text{ E.U.} \quad (1.22)$$

k はボルツマン定数(分子 1 個当たりの比熱 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)、N はアボガドロ数 (1 モル当たりの分子数 $6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)、R は気体定数 (8.31 J/(mol·K)) である。

E.U. はエントロピーの単位で $1 \text{ EU} = 4.2 \text{ J/(mol·deg)}$ である。

1 個の酸素原子について見ると、4 本の結合線がある。各結合線上に 1 個ずつ水素原子を置く方法は図 1.25 のように 16 通りある。図中の 1 は酸素原子の周りに水素原子がなく、4 個とも酸素から離れた側にある。図中 2~5 は 1 個の水素原子が酸素原子の近くにあり、残り 3 個は離れた側にある。図中の 6~11 では 2 個の水素原子が酸素原子の近くにあり、この 6 通りだけが完全な水分子を構成している。図中の 12~15 では 3 個の水素原子が酸素原子の近くにあり、1 個だけが離れた側にある。図中の 16 では 4 個の水素原子が酸素原子の近くににある。

結局、1 個の酸素原子についてみると、水素原子の可能な配置のうち、完全な水分子を構成する配置の確率は $6/16$ となる。

W.F. Giauque (1949 年ノーベル化学賞) と J.W. Stout (1936) は分光学的エントロピーと熱力学的エントロピーを測定し、その差である零点エントロピー S_0 を求めた。その結果、 $S_0 = 3.44 \pm 0.63 \text{ J/mol}$ を得た。

1.7 集合体としての氷の構造

氷の結晶には全体が単一結晶から出来ている単結晶氷 (monocrystalline ice, single crystal of ice) といくつかの小さな単結晶の集合体からなる多結晶氷 (polycrystalline ice) がある。

多結晶氷を構成する個々の結晶粒がどのような形をしているのか? 結晶粒界がどのような形をし

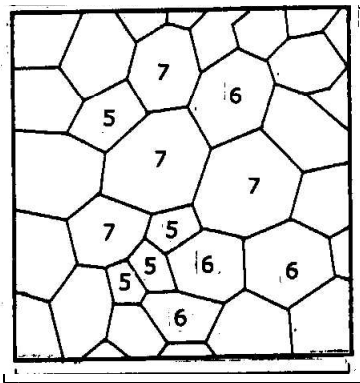


図 1.26 多結晶氷の断面

ているのか? 結晶粒は立体的にはどのような形をしているのか? 個々の結晶粒が何個の結晶と隣接しているのか (配位数)? などに興味をもたれる。

氷は一般の固体物質に比べて結晶粒が大きく、市販氷では大きさが数ミリ～数十ミリある。湖水や海氷では数百ミリの大きな結晶粒も観察される。氷河では原料の雪粒子の大きさは 1mm 以下の小さなものであるが、長年に渡って圧縮、氷化し、氷河流動の過程で再結晶化が進んで数 mm ～数 10mm の大きさになる。アメリカのメンデンホール氷河末端からは差し渡しが 100mm 以上の大きな単結晶が多数発見されている。氷の断面や表面に現れた結晶粒の形状を調べた表 1.4

から、結晶粒の断面の形は 4 角形、5 角形、6 角形のものが多いに気づく。最小の多角形は三角形であり、最大の多角形は市販氷 (水が凍結して出来た氷) で 11 角形であった。表 1.4 には雪を圧縮して作った圧縮氷と水を凍らせて作った市販氷について、切断面に現れた結晶粒の多角形の分類も示されている。市販氷と人工圧縮氷は類似性が高いのがわかる。

表 1.4 氷の切断面に現れた結晶粒（多角形）の形状

多 角 形	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
市 販 氷 頻 度 %	10 5	35 18	49 25	40 20	25 13	20 10	8 4	6 3	1 1	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
圧 縮 氷 頻 度 %	17 3	116 21	129 24	141 26	61 11	44 8	18 3	8 2	5 1	0 0	1 0	0 0	0 0	0 0

結晶粒が交わる場所では面や線、点が見れる。表 1.5 に示された多角形は角（頂点）の部分では三個の結晶粒が交わる三叉境界になっていることが圧倒的に多い。

表 1.5 切断面に現れた多角形の頂点

	三 叉 境 界		四 叉 境 界	
市販氷	446 個	98.5 %	7 個	1.5 %
圧縮氷	1424 個	97.5 %	37 個	2.5 %

多結晶氷では三叉境界が紐状につながった網目状分布をしている。

紐と紐の交点は四叉境界となり、結晶の内部に点状に分布する。

結晶粒と結晶粒の接触面は多角形をしてお

り、人工圧縮氷と南極 G 6 コア氷について調べた結果を表 1.6 に示す。接触面の形状は 5 角形が最も多く、次いで 4, 5 角形が多いのがわかる。

氷の切断面をみると、ほとんど全てが三叉境界で構成されていた。一方、立体的に見ると、結晶同士が接触している面は平面であり、三つの結晶面が交わったところが三叉境界となって線状に伸びている。多結晶氷の内部には三叉境界が紐状に伸びている。結晶粒の端の所では四つの結晶粒の頂点が交わる点がある。これは三叉境界の紐を辿っていくと三本の紐が交わる点と一致している。氷の内部には四叉境界の点が少数分布しており、点と点を結ぶ紐が張り巡らされている。

表 1.6 結晶粒間の接触面の形状

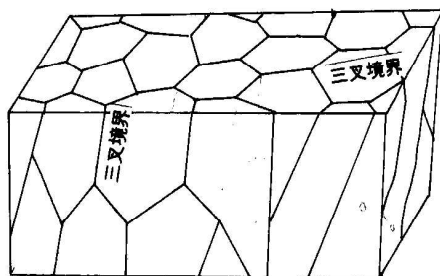
多角形	3	4	5	6	7	8	9
圧縮氷	46	197	337	179	33	7	1
南極 G6	6	37	102	46	7	1	0

たまたま切断面にそのような点が含まれているときは四叉境界として観察される。結晶粒の立体的な形状を人工的に圧縮した氷と南極 G6 コアの深層氷について調べた結果を表 17 に示す。結晶粒全体としては 9 ～ 12 面体の多いことがわ

かる。

表 1.7 立体的な氷の結晶粒（多面体）

多面体	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
圧縮氷	3	10	40	83	131	155	153	124	65	27	15	11	5
南極 G6	0	0	5	11	34	45	53	33	11	6	1	0	0



多結晶氷の内部では四個の結晶粒が点で接している場所がある。このような点が結晶の個数分だけ存在し、点と点を結ぶ線分が三叉境界を与える。

図 1.27 氷結晶粒の立体的な形

第 1 章 氷の構造

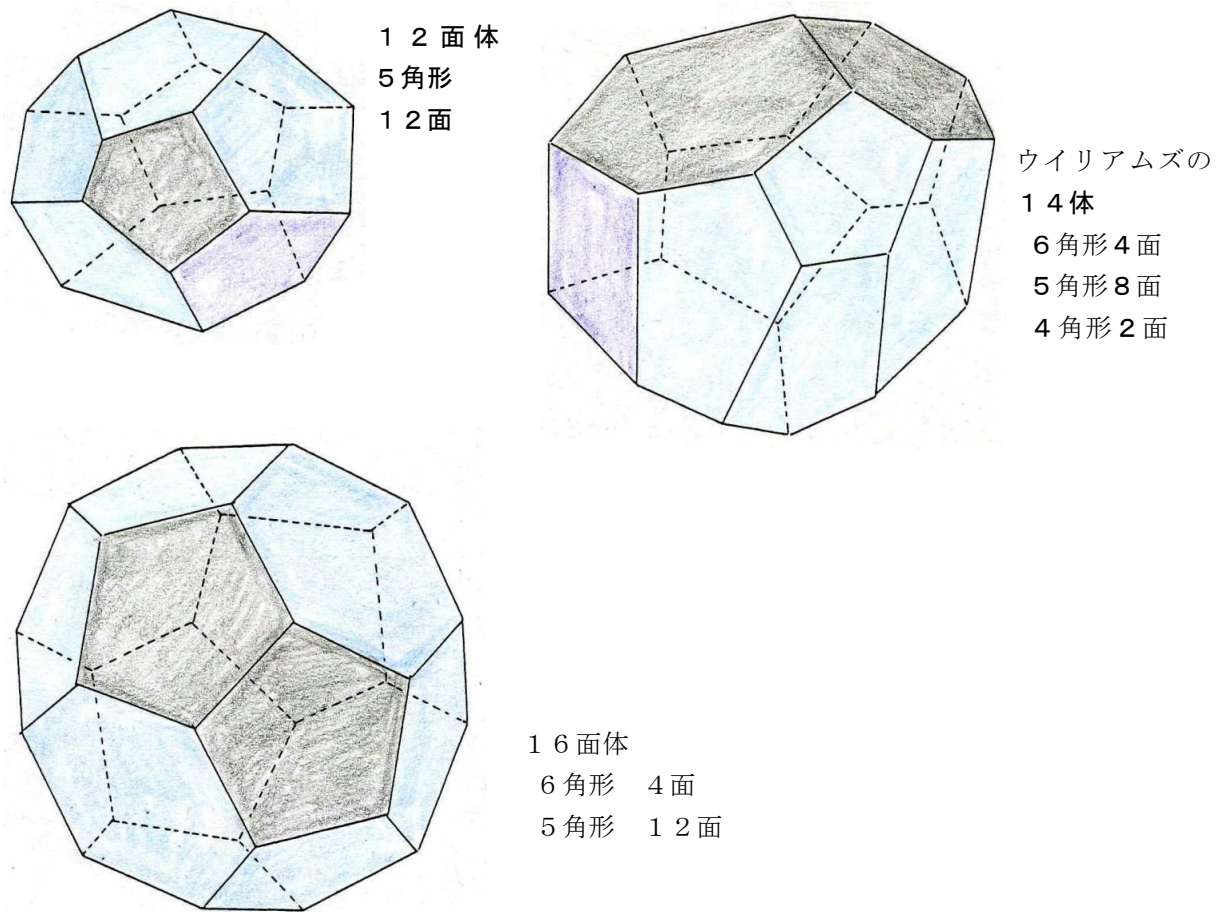


図 1.28 理論的な結晶粒の3種の多面体

1.8 オイラーの関係式

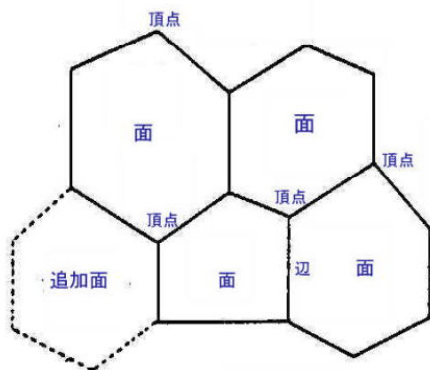


図 1.29 氷の切断面

結晶の切断面に現れる多角形の辺の数 E ，多角形の数 P ，頂点の総数 C の間には次のオイラーの式が成り立つ。

$$P - E + C = 1 \quad (1.23)$$

3つの辺が一つの頂点を作り、一つの辺は2つの頂点をもつことから、

$$2E = 3C \quad (1.24)$$

したがって、多角形の数と辺の数との間には

$$P - 1 = E / 3 \quad (1.25)$$

の関係があることになる。図 1.29 では

$$\begin{aligned} \text{例} \quad & P = 4 \\ & E = 18 \quad \text{なので} \quad P - E + C = 1 \\ & C = 15 \end{aligned}$$

いま、式(1.23)の関係が成り立つことを証明するために、図 1.29 に点線で示した一つの多角形を追加すると、

$$P = 1 \quad E = 4 \quad \delta(P - E + C) = 0 \quad C = 3$$

つまり、多角形を追加することによっても δ は 0 になるから、オイラーの関係が成り立つ。

1.9 水素, 酸素の同位体

陽子と中性子が等しい個数から構成された原子は安定であるが, 陽子数と中性子数のバランスが崩れた原子核は不安定なものが多く, 中性子が多すぎると, 余分な中性子の一部が電子を放出して陽子に変わる (β^- 崩壊)。一方, 陽子が多すぎる場合, 陽子は陽電子 (プラスの電荷を持った電子) を放出して中性子に変わる (β^+ 崩壊)。

水素原子は中性子を 2 個含むトリチウム ${}_1\text{H}^3 (=T)$ (tritium) が不安定で β^- 崩壊をしてヘリウムに変わる。地球や宇宙に最も多く存在する水素は陽子 1 個だけから構成され, 中性子を持たないのに安定である。陽子と中性子を 1 個ずつ含む水素は標準の水素原子であるはずであるが, 地球や宇宙での存在量が少なく, 重水素 ${}_1\text{H}^2 (=D)$ (deuterium) と名づけられている。重水素は一部の原子炉の減速材 (D に衝突しエネルギーを減じた中性子は U^{235} の核分裂を誘発しやすくなる) として多量に利用されている。

酸素原子では中性子が 1 個および 2 個多い ^{17}O , ^{18}O は安定であるが, 3 個多い ^{19}O は半減期がわずか 29 秒の短命な放射性原子である。

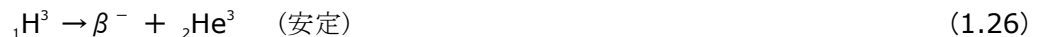
表 1.8 水の組成

H_2^{16}O 99.76 %, H_2^{18}O 0.17 %, H_2^{17}O 0.037 %, HD^{16}O 0.032 % HD^{18}O 0.00006 %, HD^{17}O 0.00001 %, D_2^{16}O 0.000003 % D_2^{18}O および D_2^{17}O 合わせて 0.000001 %

表 1.9 放射性同位体

	質量, g/mol	半 減 期	壊変形式	備考
${}_1\text{H}^3$	3.01704	12.33yr	β^- 壊変	${}_1\text{T}^3$, トリチウム
${}_8\text{O}^{14}$	14	76s	β^+ , γ	
${}_8\text{O}^{15}$	15.0078	122s	β^+	
${}_8\text{O}^{19}$	19.0093	29s	β^- , γ	

β 壊変とは原子核または素粒子が陰電子 (β^-)あるいは陽電子 (β^+)を放出して他種の原子核または素粒子に変化する現象で, 次のように壊変する。



原子核反応による ${}^3\text{H}$ の生成 (重水素同士の衝突やリチウムに宇宙線が衝突して形成される)



放射性壊変の法則 (Decay law)

$$dN(t)/dt = -\lambda N(t) \quad \lambda \text{ は壊変定数} \quad \text{積分して } N(t) = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (1.32)$$

$t = T_{1/2}$ (半減期) では $N = N_0/2$ となるので,

$$1/2 = \exp(-\lambda T_{1/2}) \rightarrow \ln(1/2) = -\lambda T_{1/2} \rightarrow T_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0.693 / \lambda \quad (1.33)$$

通常の水と重水の物性値のいくつかを表 1.10 に示した。最大密度温度、密度、氷点、最大密度が著しく異なっている点が着目される。融解熱は普通の水より重水の方が 7 %ほど大きい。これは重水の方が水素結合が強いことを意味している。重水の氷点 (融点) が通常の水より著しく高いのも重水の水素結合が強いことから理解される。トリチウム水の融点は 4.49 °C で重水よりさらに高い。こ

表 1.10 H_2O と D_2O

	H ₂ O	D ₂ O		H ₂ O	D ₂ O
密度,kg/m ³ (20 °C)	998.0	1105.1	氷の密度 (0 °C)	917	1017
氷点 (0 °C,1 気圧)	-0.0014	3.80	最大密度,kg/m ³	1010	1106
密度最大温度, °C	3.98	11.6	沸点, °C	100	101.4
臨界温度, °C	374.2	371.5	臨界圧, atm	217.7	218
融解熱,J/mol	5998	6397	蒸発熱, J/mol	40820	41660
比熱 15 °C,J/(K・g)	4.20	4.33	表面張力 (19 °C),N/m	7.27	7.28

れはトリチウム水の水素結合が重水の水素結合よりさらに強いことを意味している。なお、単位質量当たりの融解熱で比較すると純水 333kJ/kg、重水 320kJ/kg となり重水の方が小さくなることを注意したい。分子質量の違いが氷点の違いをもたらしているとの疑いに対しては重水と質量が等しい H₂O¹⁸ の氷点が純水のものと同程度変わらないことから、氷点の違いが質量ではなく水素結合の強さの違いによることが納得される。

問題 ウランは放射性物質として有名である。²³⁸U の半減期は 10 億年と長い。10 億年で 2 個のウラン原子のうち 1 個が崩壊するにすぎない。しかし、ウランを微量含む鉱物にガイガーカウンターを近づけると放射線が検出される。ウラン 238 を 238mg 含む鉱物から何秒間隔に放射線が放出されるか計算せよ。

1.10 氷のクラスレート

水分子が窒素や酸素などの気体分子を取り囲む「かご」を形成し、水分子からできたかごが集合した結晶をクラスレート氷という。かごの中に大きな気体分子を含むクラスレート氷は常圧でも安定であるが、酸素などの小さな気体を含む場合は 100 気圧以上でなければ安定に存在しない。気泡が消失する氷床深部では空気分子を含むクラスレート氷が形成され、氷よりわずかに屈折率の大きい透明な結晶となる。

16 面体ケージ（箱）の空間の大きさが約 0.66nm なので、最大直径がこれより大きい分子に対してはクラスレート氷を形成できない。

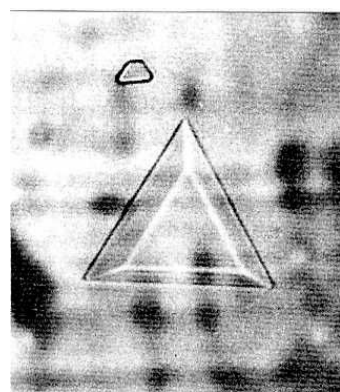


図 1.30 クラスレート氷

（雪氷辞典，古今書院より転載）

最大直径が約 0.56 ～ 0.66nm の範囲にある分子および約 0.41nm よりも小さい分子はⅡ型を形成し、これらの中間の分子の場合Ⅰ型となる。O₂、N₂、CO₂、Cl₂、CH₄ などの気体分子はクラスレート氷を作る。天然ガス輸送を雪玉状のクラスレート氷にして、-20 °C程度でタンカー輸送しようという試みもある。海底の泥の中には大量のメタンハイドレートの存在が知られ、燃える氷（燃えるのは分解したメタン）とも言われる。

グリーンランド氷床や南極氷床の深部で形成されるクラスレート氷はどのように形成されるのであろうか。その形成過程をイメージすることはできないものであろうか。読者もそこを知りたいであろう。しかし、

筆者はそのような好奇心を満たしてくれる記述にであっていない。

そこで筆者なりに考えてみた。氷床は雪が圧密され氷の内部に分散した気泡は深部ほど圧力が増している。気泡の内部には高压の窒素や酸素の分子のほか微量の水蒸気が含まれている。気泡中の水蒸気は壁面の氷分子に衝突し、一部は氷に組み込まれる。同時に気泡壁の氷表面からも水分子の飛び出し（昇華蒸発）がある。窒素分子や酸素分子も壁面の氷に衝突を繰り返している。分子の氷表面への衝突速度は圧力の影響を受けないが、衝突の割合（単位時間の衝突数）は圧力に比例して増大する。衝突数が多ければ衝突する窒素

分子や酸素分子の中には氷の表面に貫入し格子間分子を構成するものも発生するであろう。圧力が低くて貫入する分子が少ない間はその分子は再び気泡部に戻って格子間分子は増えない。しかし、圧力が増して格子間分子が増大していくようになると格子間分子の周りの氷分子が歪んでかご状に変わっていくのでなかろうか。あるいはまた別の推測として表面に衝突した窒素分子や酸素分子を取り囲む水分子の籠が連続的に形成されるのでなかろうか。気泡中の水蒸気分子が籠として失われると水蒸気分圧が下がるから気泡中へ氷の昇華蒸発がおこり、水蒸気が補給される。このようにして気泡中の分子はすべて籠の中に納まっていくとも想像される。

1.11 宇宙の水

太陽系の木星以遠の惑星は水のように密度が小さい木星型惑星、木星型衛星が多い。木星にはエウロパ、ガニメデ、カリストのような氷の衛星があり、太陽系の彗星は巨大な雪玉であるといわれる。火星の極冠には鋭く切り立った断崖が見い出されて、極冠が氷から出来ているらしいと考えられるようになった(CO_2 氷なら流動しやすく崖は維持されない)。土星のリング、木星のリングは主に氷のかげらから構成されている。冥王星以遠には微細な氷の塵がちりばめられたカイパーベルトがあり、彗星の故郷とも言われる。

月にも氷が存在するらしい。月のクレータには日射の全くあたらない所があり、そこに衝突した彗星が氷の形で残存している可能性がある。地球の表面にある海水の一部も彗星に起源をもつとする説も出されている。その根拠として海水のトリチウム濃度が彗星の値に近いことが挙げられている。

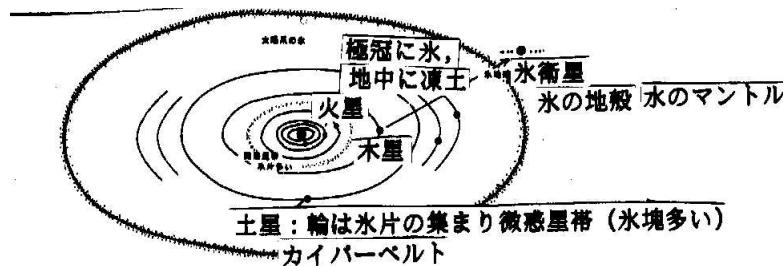


図 1.31 宇宙の水

火星の凍土と極冠に氷床、微惑星の氷片、木星の衛星に氷の地殻・水のマントル、木星・土星などの輪に氷片、土星に氷衛星、カイパーベルトに無数の氷片、彗星は雪だるま状

1.12 ポリウオーター

ロシアの B.V.デリヤギン、N.V.チウライエフ氏らの研究グループが真空容器を用い、ガラスまたは溶融した石英の毛細管内に水蒸気を凝縮させて生成した水は水蒸気圧が低く、固化は -40°C 以下の温度でガラス状の固体となり、普通の水が氷結した場合の容積増加と比較して、その増加率はずっと低いことを示した。液相の場合の密度は $1100 \sim 1400\text{kg/m}^3$ であり、約 500°C の温度まで安定であるなどの驚異的な性質、諸性状を報告して、これを「異常水」と名づけた。デリヤギンは表面や摩擦の研究者で、「摩擦の話」という優れた啓蒙書がある。

その後イギリスの E・ウイリス、G・R・レンニー、L・J・ベラミー、A・R・オスボーン氏らも同様に異常な性状を確認したが、アメリカではメリーランド大材料研究所所長の E・R・リップンコット博士、国立標準局材料研究所ポリマー部長代理の R・R・ストロンベルグ博士、同部の W・H・グラント博士、メリーランド大学化学部の G・L・セサック氏らがこの問題と取り組んで、赤外スペクトルとラマンスペクトルとの精細な分析研究の結果、この物質は水のモノマーが重合した真正のポリマー、高分子化合物であって「異常水」というよりも、むしろ新発見の高分子重合体であるとして「ポリウオーター」と命名した。

第 1 章 水の構造

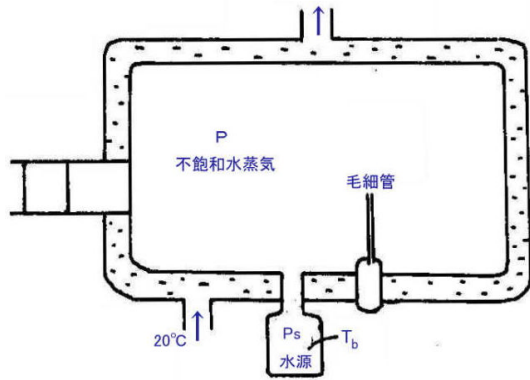


図 1.32 真空容器の中におけるポリウオーターの作成

実験に用いられたポリウオーターは熔融石英またはパイレックスガラスの直径 $5 \sim 20$ ミクロンの毛細管内に水蒸気を凝結させたもので、これらの毛細管は周知の方法で洗浄、乾燥した後、真空密閉系内で蒸留水の上部につるし、約 18 時間またはそれ以上の時間を与えて、管内にポリウオーターを生成したものである。これを真正のポリマーと断定した根拠として、赤外線スペクトルにおいて、普通の水のスペクトルで見られる顕著な酸素と水素との伸長バンドが、このポリウオーターのスペクトルには存在しないこと、そして波数が 1600 および 1400cm^{-1} の付近に新しい 2 つのバンドが出現していることを根拠に真正のポリマーと断定された。

水素原子の両側に 2 つの酸素原子が対称的に強固な結合を作ったので、その新しい分子構造の表示と解釈される。普通の分子ならば、酸素原子間の距離は 0.28nm であるが、Polywater の場合はその距離が 0.23nm で水素原子と酸素原子の距離は 0.115nm であり、新しい分子構造によって共有結合は非常に強固であって、もはや普通の水の水素結合とは考えられず真正のポリマーであると断定した。

ポリウオーターの性質をまとめると、沸点 500°C 、氷点 -40°C 、密度は普通の水の 1.4 倍、分子量 72 、結合エネルギーは普通の水素結合の $10 \sim 20$ 倍強いことになる。

生体内の水などは細胞膜の間の狭い隙間に水があり、デリヤギンによって見い出された毛細管内の水と類似の状態にあると考えられた。

寒天やコンニャクは 98% が水分なのに、どこを切ってもそのままでは水が出てこない。この場合の水の構造がどうなっているのかも注目される。

1.13 海水と海氷

水の惑星と呼ばれる地球は地表の 7 割が広大な海面である。平均の深さ 4000m の海は NaCl を主成分とする海水である。純水は温度の低下とともに密度が増し、結氷温度に到達する前の 4°C で密度最大となる。 4°C と 0°C の間は水は密度（温度）成層し水面で熱交換される熱は湖の深層に到達しにくい。つまり、湖面ではこの温度領域で大気との熱交換が弱くなる。一方、海水の場合は塩分を含むことにより密度最大温度が低温側にずれる。海水の塩分濃度は通常 34‰ （パーミル、千分率）なので、密度最大温度は -4°C であり、結氷温度 -1.8°C より低い。このため海水の冷却過程では海面が結氷に至るまで全層対流状態が続き大気と海面の熱交換が活発に行われる。氷（氷晶）の発生は表面だけでなく、海水の内部でも発生できる。

冷熱を蓄える場合、氷などの潜熱に変換して蓄えるのが効果的である。海水を満たした水槽の底部に真水の入った製氷バックや製氷缶を沈めておけば、氷点下の寒冷大気との熱交換がよく海水は凍らないのに真水氷が得られる。淡水の湖では表面に形成される氷が断熱材の役割を果し、氷が厚くなるほど製氷速度が低下するが、上に記した水中製氷式海水槽は蓄冷庫と呼べよう。余談になるが、これとは別にソーラーポンドという高濃度の海水の上に徐々に薄い濃度の海水を成層させた池がある。太陽光が深層に吸収され水温を高めるが密度が大きいため対流は生じない。効果的に熱が蓄熱される。

補足A 格子欠陥(空孔, 格子間分子, イオン欠陥, 配向欠陥)の濃度の見積もり方

氷が格子欠陥を含む理由は、氷の分子配列が完全に規則的で自由度がない場合より、いくらかの欠陥を含んで分子の配置に自由度をもつ方が結晶全体のエネルギー（たとえば、ギブスの自由エネルギー $G=U + pV - TS$ ）が低くなる、つまり安定になるからである。欠陥を含むことにより、分子の自由度 S が増すこと、つまり、 G の式のエントロピー項 TS が増すことによって、自由エネルギー G が減少するからである。ただし、欠陥を作るためにはエネルギーが必要である。欠陥を含んだ結晶は内部エネルギー U が欠陥の形成エネルギー分だけ増大する。イオン欠陥や配向欠陥では結晶の体積 V の変化はないのであろうが、空孔形成の場合には、体積が増大するので、厳密には体積変化も考慮する必要がある。

格子欠陥の濃度は欠陥形成による内部エネルギー(自由エネルギー G)の増大と自由度の増大による自由エネルギー G の減少の兼ね合いで、その温度において G が最小になる欠陥濃度 n の状態で釣り合っていると考えるのである。

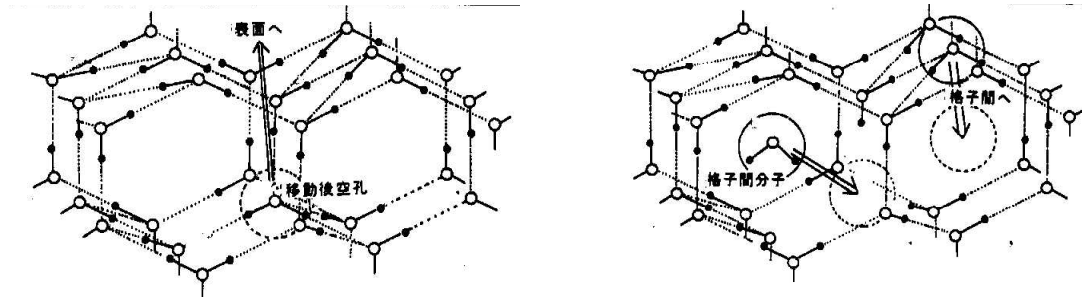


図 1.33 左 : Shottky 欠陥(空孔形成) と右 : Frenkel 欠陥(空孔と格子間分子の対形成)

一般に格子欠陥には Frenkel 欠陥と Schottky 欠陥が知られている。フレンケル欠陥は「空孔と格子間分子」、「+イオンと-イオン」、「D 欠陥と L 欠陥」などのように欠陥が対になって同時に形成される欠陥である。これに対し、ショットキー欠陥は「空孔のみ」が形成される場合であり、反ショットキー欠陥は「格子間分子のみ」が形成される欠陥に当たる。

空孔のみが形成されるショットキー欠陥(空孔)の数を n_v 、分子の総数を N とすると、空孔の配置の数 Z_v は

$$Z_v = N! / [(N - n_v)! n_v!] \quad \text{A.1}$$

である。(組み合わせに関する ${}_nC_n = N! / [(N - n)! n!]$ という公式を利用)

したがって、空孔の発生によるエントロピーの増加 ΔS は

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln Z_v = k \ln [N! / [(N - n_v)! n_v!]] \\ &= k \{ \ln N! - \ln(N - n_v)! - \ln n_v! \} \end{aligned} \quad \text{A.2}$$

ここで、スターリングの公式($\ln n! = n \ln n - n$)を適用すると、

$$\begin{aligned} \Delta S &= k [N \ln N - N - (N - n_v) \ln(N - n_v) + (N - n_v) - n_v \ln n_v + n_v] \\ &= k [N \ln N - (N - n_v) \ln(N - n_v) - n_v \ln n_v] \end{aligned} \quad \text{A.3}$$

一個の空孔の形成エネルギーを W とすると、 n_v 個の空孔の形成による内部エネルギーの増加 dU は $dU = n_v W$ となる。今、大変簡単化して、空孔形成によって体積変化がないと仮定すると、空孔形成によるギブスの自由エネルギーの変化 dG は

$$dG = dU - T dS = n_v W - kT [N \ln N - (N - n_v) \ln(N - n_v) - n_v \ln n_v] \quad \text{A.4}$$

したがって、空孔濃度の平衡状態では $dG/dn_v = 0$ となるから、

$$\begin{aligned} dG/dn_v &= W - kT [\ln(N - n_v) + (N - n_v)/(N - n_v) - \ln n_v - n_v/n_v] \\ &= W - kT [\ln(N - n_v)/n_v] = W - kT \ln[(N/n_v) - 1] = 0 \end{aligned} \quad \text{A.5}$$

$N/n_v \gg 1$ であるから、

第 1 章 氷の構造

$$\ln(N/n_v) = W/kT \quad n_v/N = \exp(-W/kT) \quad \text{A.6}$$

$$n_v = N \exp(-W/kT) \quad \text{A.7}$$

がえられる。

たとえば, $T=263\text{K}$, 空孔の形成エネルギーが 1 モル当たり (1 モル個の空孔当たり NW) 48.2kJ/mol とすると, $Nk=R=8.4\text{J/mol}$ (N はアボガドロ数) なので,

$$n_v/N = \exp(-48.2/8.4 \times 0.263) = 3 \times 10^{-10} \quad \text{A.8}$$

となる。これは 100 億個の分子に一個の割合で空孔が存在することを意味する。

配向欠陥, イオン欠陥はフレンケル欠陥に相当し,

$$Z_{\pm} = \{N! / [(N - n)! n!]\}^2 \quad \text{A.9}$$

となり,

$$n_{\pm}/N = \exp(-W/2kT) \quad \text{A.10}$$

をえる。

たとえば, $T=263\text{K}$, D , L 欠陥の形成エネルギー(活性化エネルギー)を 65.7kJ/mol とすると, A.10 式から

$$n_{D,L} = 3.5 \times 10^{-7} \quad \text{A.11}$$

$T=263\text{K}$, イオン欠陥の形成エネルギーを 117.4kJ/mol とすると,

$$n_{\pm}/N = 3 \times 10^{-12} \quad \text{A.12}$$

となる。

水の寛容、氷の排他(純血)

海水があらゆる元素含むように、水にはあらゆる物質を溶かしこむ寛容さがある。水が物質を溶かし込む能力は水分子が電氣的に大きな永久双極子を持つことに起因する。鉄瓶内壁の分子的大きさの突起部に配向した水分子は鉄の原子を液体側に引き抜く(溶解)ことができる。一方、その水が凍るときにはあらゆる異物を液側に排除して、純水の水分子の集団からなる氷が形成される。氷が異物を排斥し純粋の水分子集団になる理由は氷の水素結合による。水素結合は強く、氷は水素結合だけから形成された固体である。このように液体の水と固体の氷の際立った性質の違いがある。海水の凍結、土中水分の凍結によるシモバシラなど普通に認められる自然現象があり、産業界ではジュース、アルコール飲料などの凍結を利用した濃縮、凍結による改質を利用した高野豆腐、汚泥の処理など幅広く活用されている。

以下は講談社「物質の構造をさぐる」第 2 章氷(L.ブラック, J.バナール他著, 谷川安孝, 中村誠太郎編・監訳, 1972 年発行)からの引用である。第 2 章「氷」の著者は W.H. ロードブッシュ(Worth H. Rodebush, イリノイ大学物理化学助教授, 化学教授。ウエンデル・ラチマーとともに水素結合の概念を考え出し、水の性質の解明に貢献した)である。氷の構造の研究の歴史が生々しく語られている。

氷は水分子(H_2O)から構成されている。固体の結晶構造は X 線回折から決定される。しかし、氷で決定されたのは酸素原子の位置だけであった。酸素は六角形模様に配置されていた。酸素原子は X 線を回折する働きをしたからである。しかし、水素原子は X 線を回折する力が弱く、水素原子の位置を決めるのには成功しなかった。30 年以上にわたって、科学者は水素原子が氷の結晶の中のどこにあるか、その正確な場所を探究し続けた。この問題は氷の構造を完全に理解し、氷の最も重要な性質を理解するために決定的な意味を持つからである。このような混沌の中で、1933 年英国の物理学者バナールとファウラーの提案した解決が一つのきっかけを与えた。バナールとファウラーは氷の結晶中の分子の 4 つの最近接分子と水素結合を作るような向きを取る。すなわち、どの場合にも分子中の二つの水素原子(陽子)は隣の分子の酸素原子から伸びた負の腕の方向を向いていて、その分子の二つの負の腕は隣の分子の水素原子(陽子)の方向を向いているのだと主張した。

この提案は「氷の規則」または「バナール・ファウラーの規則」として受け入れられた。しかし、これによっ

第 1 章 氷の構造

でも問題は殆ど未解決のまま残されたのである。バナール・ファウラーの規則に従ってはいるが、お互いに異なった多くの(無数の)配列が示されることとなり、氷の結晶形が定まらなくなってしまったのである。実際、X線回折で O—O 結合線上に、一個しかないはずの水素原子の位置が二個現れ、半水素モデルも提案されたことである。

氷は一定不変な構造を持っているのだろうか？ほとんどの固体では、原子はある決まった順序で配列されていて、結晶が作り上げられている。しかし、氷に含まれる水素原子は単一の基本形だけに限定されていないという間接的な証拠が明らかになった。

その証拠とはエントロピー $ds(=dQ/T, dQ=cdT, c$ は比熱, T は温度) に関係したものである。一つの系のエントロピー、それは基本的には比熱によって定義されるが、その系の中での秩序性の破れの程度、つまり、無秩序さの存在する度合いを示すものである。いま、ある物質を冷やしていくと、その中に含まれている分子運動は減衰してゆき、その結果、秩序性が増えてきて、エントロピーが減少する。絶対零度では、ほとんどの物質のエントロピーは零になる。すなわち、その物質は秩序状態に凍結する。

しかし、ある化合物では、絶対零度まで冷却しても、そのエントロピーが完全には零にならない。それらの物質は何らかの形で、ある種の不規則性、残留エントロピーを保留している。

バナールとファウラーは氷の構造についてのエネルギー的考察によって、水素原子の特殊な配列は指定できないことを示唆していた。この考えを拡張して、カリフォルニア工科大のライナス・ポーリングは、氷は絶対零度まで残留していることを見出したのである。

その後、氷の結晶の中では分子は二つ以上の方向を向いているのが明らかになった。では、異なる配置が実際にどれだけ存在するのかという問題を残留エントロピーの測定から本当に解明できるのであろうか。

エントロピーを S とすると、 $S=k\log_e W$ W は独立の異なった向き(分子の向き)の数である。ところが、氷の中の水分子の向きは互いに独立ではない。ほとんど、ある分子に対して一つの特定な向きを選べば、二番面の分子が最初の分子とうまく水素結合を作りうる方法は、三通りしかなく、その仕方では最初の分子と結びつくとき、今度は、この隣接する分子の取り得る向きにさらに制限がつく。

ポーリングは、この系に対する向きの平均(つまり、 W の値)は 1 分子当たり 1.5 であることを計算で示した。この値はギョークとスタウトが氷の残留エントロピーに対して得た測定値とよく一致している。

1939 年、エール大学のラルス・オンサガーは可能な向きの平均数に対してできるだけ厳密な値を計算することが重要であると提案した。ポーリングの 1.5 という計算値は、この数値の下限である。オンサガーは、実際の値は幾分これより大きい値でなければならないのに気づいたのである。

30 年以上もの間、科学者と数学者たちは、氷の分子の集合に対して、どれだけ多くの幾何学的な向き方が許されるか、それを決めようとして、この興味深い数学パズルと格闘してきた。

この問題は最も巧妙な攻撃をもってしても解けなかったのである。しかしながら、エール大学のオンサガーの教え子学生の一人ジョン・ナグレは電話研究所のエドマンド・A・デイマルチオとフランク・H・ステリンガー・ジュニアの提案したいくつかのアイデアを追求していった、ある信頼できる値を得た。それによって不明確な領域が極めて狭い範囲にまで押し込められた。

ナグレは厳密な値は 1.5065 ~ 1.5068 の間になければならないことを見出した。この結果は、氷の残留エントロピーの理論的予測値を実験的測定値に極めてよく一致させたものである。それは、結晶の中である配列の仕方を他の配列の仕方よりも、とりやすいような、何らかの配列化の力があるとしても、その力は極めて弱いものだという事実を示している。科学者はそれまで、ずっと、氷の構造は既知の規則、とりわけ、バナールとファウラーの水素結合則によって厳密に支配されているとする、理想的な状況を考えてきた。だが、今やもっと複雑な場合を調べる必要がある。そして、その複雑さから、氷の内部で実際に起こっている事実についての新しい驚くべき見方が得られるのである。

その複雑さのうち最初に発見されたのは、正と負に帯電した金属板の間に氷の結晶を置くと、結晶が分極する、つまり、正の電極の側は負、負の電極の側は正に帯電する発見であった。また、電場を取り除くと、結晶はゆっくりと普通の非分極の状態に戻っていく。

第 1 章 氷の構造

分極した状態では当然、正に帯電した水素の腕を、負電極の方に向け、負に帯電した腕を正電極の方に向けているものが多くなる。そして、結晶の分極が解消すると、分子の向きは再びでたらめになるのである。有極分子化学における先駆者の一人、コーネル大学のピーター・J・デバイは氷の中での分子の向きには、ある程度のズレがあるに過ぎないと結論した。

ではどうしてそうなるのであろうか？お互いに絡み合った結晶形の系の中では各分子の向きは四つの隣接分子との水素結合で固定されているので、個々の分子がどうして回転できるのか、なかなかわからない。1951 年デンマークの化学者ニールス・ベラムはその問題に対して一つの合理的な説明を見出した。多くの結晶が不完全さを持っていることはよく知れているが、ベラムは、氷の結晶の中にある型の欠陥が分子を回転させる可能性を与えるのだと提案した。さらに、ときには分子がバナール・ファウラーの規則に違反しても良い。すなわち、二つの隣接分子が互いに向かい合っている。つまり、電子の腕が互いに向かい合っているのだと彼は言った。

ベラムは、後者の場合を D 欠陥(二重になったという意味のドイツ語の *doppelt* からとったもので、結合が二重になっているという意味である)と名づけ、前者の場合を L 欠陥(穴が開いているという意味のドイツ語 *leer* からとったもので、水素原子が存在しないという意味である)と名づけた。これらの欠陥の存在が、その欠陥に関係を持つ分子を回転させ、したがって、その分子の向きを変化させるものであると考えられる。

ベラムの理論に反対する人たちもいる。理由は主に、水素結合間の電氣的斥力が強すぎるので、D 欠陥を生じそうにないと思われる点である。ところが、ベラムの仮説は、非常に有効であるのが証明されるだけでなく、その基本的な点についても正しいように思われる。特に、この仮説は、その欠陥が、一つの分子から次の分子へ移動していったとき、結晶中の多くの分子の向きをどうして変化させるかを説明してくれる。融点よりわずかに低い温度の氷では、100 万個につき 1 個だけあれば、電場による氷結晶の分極に十分効果を与える。電場を切った後の結晶の”緩和”すなわち非分極化にも有効である。

実際、氷結晶中の欠陥の移動と、それに付随した分子の回転は、電場をかけないときにも検知されている。機械的圧力をかけて一これは分子のある種の向きに対して、それ以外の向き方よりもずっと大きな影響を与えるのである一氷の中の分子の向きを変化させた後、圧力を取り除くと、分子の向きは正常な分布に戻ることが見出されている。緩和時間を測定してみると、この回復は電気分極の消滅と同様、ベラムの欠陥の移動によって生じるのが示される。

電気分極の消滅の実験での最も驚くべき発見は、融点よりわずかに低い温度の氷の結晶中では、電場を取り去った後の分極の消滅に関する”半減期”が約 10 万分の 1 秒であるという点であった。したがって、そのような結晶中の各分子は、通常、1 秒間に約 10 万回の割合で回転していると結論せざるを得ない。

氷が、実は静止した系ではなく、激しく沸き返っている事実を示している証拠が他にもある。その一つは、電気伝導度である。

確かに氷は非常によい導体ではなく、むしろ悪い方である。純粋な氷の電気伝導度は液体の水とほぼ同じである。ただし、水は電荷の担い手であるイオンを氷よりもずっと多く持っている。2.54cm(1 inch)の立方体の氷に 200V の電圧をかけると、この立方体の中を 100 万分の 1 アンペアの電流が流れる。

金属や半導体では、電流は可動性の電子によって運ばれるが、氷の場合は、ある種の固体及び液体の場合と同様、電荷はイオンによって運ばれる。氷の中のイオンは、ベラム欠陥と関係ある一種の欠陥だと考えると便利である。

氷の中のイオンは、ヒドロニウム・イオン(H_3O^+)とヒドロキシル・イオン(OH^-)である。これらのイオンは液体の水の中にも存在する。オンサガーとマーク・デュピスは、これらのイオンが氷の中で電流を運ぶのに果たす役割は、ベラム欠陥の伝搬に似ているのだとする考えを提案した。

たとえば、ヒドロニウム・イオンは余った陽子を隣の氷分子に送り、その分子はまた、陽子を一個次に送り、以下同様なことを順次行っていくと、電流を生じうる。

氷の中では、イオンは極めて稀であり、ゲッティンゲン大学のマンフレッド・アイゲンとレッド・マイヤーによれば、ほぼ 1 兆分の分子毎に、ヒドロニウム・イオンもヒドロキシル・イオンもわずか 1 個あるに過ぎない。

第 1 章 氷の構造

しかし、これらイオンは非常に速く移動するので、かなりの量の電流を生じる。さらに、氷の場合には、隣の分子から”投球された陽子を受け止める位置に、いつでも捕手がいる”のである。

ところが、液体状の、無定形な水の中では、陽子の投球を受け止めるのに都合のよい位置に分子がやってくるまで、時間待ちしなければならない。このように水の場合には減り、氷では増す要因があるので、氷は水に比べて、含まれているイオンの数が少ないにも拘わらず、ほぼ同程度の電流を生じうるのである。

氷は半導体であるといえる。良く知られた半導体では、電流の担い手は電子であるのに対し、氷の電流の担い手は陽子であるから、アイゲンは氷を”陽子半導体”と呼んでいる。実際、アイゲンは、氷がトランジスターとして役に立つことを証明している。

普通、トランジスターを実際に作るのは、余分の電子を加えるために、微量の不純物を含んだ半導体元素を”ドーピング(添加)”する。アイゲンは氷に少量の酸または塩基(フッ化水素、アンモニア、あるいは水酸化リチウム)などをドーピングして、可動性陽子の数を増して、整流作用をもった $p-n$ 接合装置を作ることができた。

1962 年、スイスの二人の化学者、バーゼル大学の W.カーンと M. シュルカウフは奇妙な結果を報告した。それは氷の結晶中にある、さらに別の種類の運動の発見を導いたのであった。彼らは結晶中での水分子の動きを追跡できるように、トレーサーとして水素の重い同位体元素(重水素)または、酸素の重い同位体元素($O-18$)で目印をつけた水の分子を使った。ところが驚いたことには、結晶中での拡散の割合は両者で同じであることがわかった。重水素は酸素 18 と同じ速さで拡散するのである。それは目印を付けた原子は、バラバラの水素原子、あるいは水酸基イオンとして動き回っているのだということを示している。

完全な分子はどのようにして、結晶格子の中で動きうるのであろうか。最も納得できる説明はこれらの分子は格子間の隙間、あるいは溝を通過して移動できるとするものである。分子は普通の熱振動によって、ときおり格子点から飛び出して、他の分子と分子との間の格子間に入ることがある。この分子はそこから、また元の場所に戻るか、あるいは、格子間の隙間の中をさまよいはじめ、多分、別の分子をその場所に追い出して、かわりにそこに、その位置を占める。

第 2 章 氷 の 物 性

氷の物性としては第 1 章で述べた氷の構造，格子定数，氷の多形など氷の構造の他に，本章に述べる，密度，比熱，融解熱，膨張係数，熱伝導率，飽和水蒸気圧，表面エネルギー，表面張力，拡散係数，弾性率，剛性率，ポアッソン比，屈折率，電気伝導率，誘電率などがある。

氷は水分子の結合の全てが水素結合から構成された物質であるが，D 欠陥や L 欠陥という水素結合の不完全さや水分子の欠陥である OH_3^+ ， OH^- のイオン欠陥もまた微量ながら混在している。氷の物理的性質の中には電気伝導や拡散あるいは第 3 章以降で述べる塑性変形や電気伝導率のように欠陥に敏感なものと，密度や比熱，融解熱，熱伝導率，熱膨張係数，ポアッソン比，屈折率などのように欠陥の影響を受けないものがある。

水は固体の方が液体よりも軽く「4℃で密度が最大」になるという特異な性質をもっている。水の惑星と呼ばれる地球が温暖な気候を維持できるのも，水のこの特異な性質に負うところが大きい。もし，氷が水より密度が大きかったら，氷は海底に沈殿し，海洋が気象を調節する能力は衰えてしまい，地球の環境は著しく住み難いものになるであろう。

4℃以下（過冷却水も含む）で，水は温度を下げていくとなぜ膨張を続けるのだろうか？定性的には水の中に水分子のクラスター（氷の構造をもった分子集団）が増加していくからだと言われている。しかし，固体と異なり分子の運動の激しい液体では，集団的な分子の挙動についてまだ十分にはわかっていないのが実情であろう。

次に，今日の最新の科学技術を用いても，純粋な水は作れないということも知っておきたい。化学分析で極めて微量の含有量を表す単位として ppb，ppt などの測定が行われるが，不純物濃度 1 ppb（ $=10^{-9}$ ，10 億分の 1）以下といえば超高純度の水のように思われる。しかし，水 1 mol（ $=18\text{g}$ ）の中にアボガドロ数，つまり， 6×10^{23} 個もの水分子が含まれているのだから，不純物分子を個数で表すと水 1g 中に 33 兆個（ 6×10^{14} 個/mol(水)）もの莫大な数が含まれていることになる。このような多数の不純物が水や氷の物性にどのようにかかわっているかについてはまだ殆どわかっていないのが現状である。

近年，凍結水滴の先端に発生させた氷の結晶形の視覚的な美しさの度合いから，水質を判定する方法が一部で注目されたのも，現代の化学分析では測り得ない情報が形に反映された点にあったようである。

氷の密度は水の基本的な物理量の一つで，極めて正確に測定されると思われるがちである。しかし，実際には信頼できる値は三桁にすぎない。2011 年 3 月の東日本大震災の津波被害で原子炉熔融事故となった福島第一原子力発電所では燃料のウランの核分裂で発生した多数の放射性核種が炉心冷却水などに溶け，水の同位体で放射性をもつトリチウムも発生し，放射性核種の分離，トリチウム水の分離が課題となった。本章では水の同位体である重水を含む水溶液の物性も最新の研究から紹介する。

2.1 氷の密度

Nichels(1899)によると氷の密度は生成からの経過時間とともに減少した。できたての天然氷の密度が 917.95kg/m^3 ，一年氷で 916.32kg/m^3 ，低温でできた人工氷で 916.03kg/m^3 とした。

Barnes(1901)はアメリカとカナダとの国境を流れる St.Lawrence River の河水の密度を測定し，氷の年齢とともにわずかに密度が減少するという結果を得ている。0℃で新鮮な氷は 916.62kg/m^3 ，一年氷で 916.48kg/m^3 ，二年氷で 916.37kg/m^3 であった。以上のように氷の密度が経過時間とともに小さくなっていくことはどのように説明されるのであろうか？氷の中に原子，分子の再配列が起こって隙間が形成されていくのであろうか？一体，5桁にも及ぶ高精度の測定はどのように行われたのかについても興味をもたれるであろう。

第 2 章 水の物性

氷や水の物性を精力的にまとめて「Properties of water substances」という有名な著書を完成させた Dorsey(1940)はそれまでの結果から 0℃、1 気圧で氷の密度を 916 ~ 918kg/m³としている。

X線回折から求めた氷の単位胞から決定した氷の密度の温度依存性は表 2.1 のようである。密度は物質の基本的な物性であるが、正確なのは 2 桁目までであり、3 桁目には誤差の含まれるのがわかる。ここでは固体の密度という極めて基本的な物理量についても、その厳密な値には疑問が残っていると言うべきであろう。

表 2.1 氷の密度

温 度 ℃	密 度 kg/m ³	温 度 ℃	密 度 kg/m ³	備 考
0	916.4	-80	924.5	左欄 Lonsdale(1958) 右欄 Brill-Tippe (1967)
-30	919.3	-100	927.3	
-60	922.7	-120	929.6	
-90	926.6	-140	931.1	
-120	930.7	-160	931.9	
-150	935.5	-180	932.5	
-180	941.4	-200	932.8	
		-240	933.2	
		-260	933.3	

難しい密度の測定 密度測定には体積の計測と質量の計測が欠かせない。氷の質量は形状に関係なく正確に測定できるが、体積の厳密な測定は難しく、誤差が伴う。氷を天秤の皿の上に載せたとしよう。よく磨かれた皿には、うっすらと霜が残る。氷と皿の間のわずかな温度差(氷温が高い場合)でも氷が昇華する。雪の結晶のような微小質量の氷を精密天秤で計測する場合には、目盛が絶えず減少していくのに悩まされる。ここでは氷が昇華蒸発するため質量が定まらない。雪の結晶では質量の厳密な決定も難しい。

氷の密度は 920kg/m³ 程度であり、正確な質量の決定には空気(密度 1.2kg/m³)から受ける浮力の補正が必要になる。

体積の計測のためには氷を立方体や直方体など計測しやすい形に成形しなければならない。しかし、氷のように変形しやすい物体ではこのような成形が容易でないことは推測がつく。氷の体積が正確に測定されなければ、密度の値にも不正確さが伴うのは必然である。

問題 天秤に氷を載せたところ、920.0kg の値を示した。正しい、氷の質量を求めよ。(答 918.8kg)

水が氷に浮く理由 氷がなぜ水に浮くのか?この質問に対し、水に比べ「氷は隙間の多い構造」であるからだとか、「氷の密度は水の密度より小さい」から、あるいは「水は凍ると体積が膨張する」からというのは答えにならない。単なる質問の言いかえに過ぎないことをおわかりいただけるであろうか。氷が浮くとはどういうことか?と問われたときは上の返答は答えになる。しかし、初めの質問は「なぜ氷は水に比べ隙間の多い構造なのか?」、「氷の密度はなぜ水の密度より小さいのか?」、「水は凍るとなぜ体積が膨張するのか?」を不思議に思っているのである。この問題は前野紀一著「氷の科学」(北大図書刊行会)に取り上げられている。「凍ると体積が膨張する」という返答は隣接する分子間距離を比較すると、0℃の水より、0℃の氷の方が分子間距離が短いことから、間違っていると指摘し、ここでは分子間距離と配位数が考慮されなければならないと述べている。水は氷と同程度の密度であり、気体のように分子が自由に入れ替わる空間はない。そのため液体状態での水分子は氷の状態における水分子と類似の運動をする。氷の配位数(ある水分子に対する最近接分子の数)は4である。一方、水の状態における配位数は4.4程度で、氷の場合より大きい。つまり、水は分子が氷の場合より密に詰まっている。分子間距離と配位数の兼ね合いによって、氷に比べ水は密度が大きくなっている。主たる理由は水では配位数が大きいことが、氷が水に浮く理由と言える。

水分子の配位数が5ではなく、4.4 という半端な値であることに疑問を懐く読者がいるかも知れない。4.4 という配位数の分布は描けないからである。水分子の配位数は4のところと5のところと6対4程度の割合で分布していると解釈すべきであろう。

第 2 章 水の物性

2.2 過冷却水の密度

物質の安定度や相転移などを表すのにギブスの自由エネルギー G がよく使われる。 G は内部エネルギー U 、圧力 p と体積 V の積、温度 T とエントロピー S の積を用いて式(2.1)で示される。

$$G = U + pV - TS \quad (2.1)$$

水は 3.98°C で密度が最大になる。 0°C ではなく $+3.98^\circ\text{C}$ で密度が最大になる理由は 1939 年まではわからなかった。温度が低いときには内部エネルギー U の方がエントロピー項 TS より支配的である。温度が高いと TS がまさり、分子がバラバラになる。水の状態では氷の構造が完全に壊れているのではなく、氷の構造の一部が保存された状態のものがある。融解熱が 333.6J/g ということは、融解により氷の構造のうち 15 %程度のボンド（結合）が切れているに過ぎないとみなせるわけで、氷の構造（クラスター）が水の中に残っている。[水の蒸発（気化熱 2688J/g ）により分子はバラバラになる。]

表 2.2 水の密度, 10^3kg/m^3 (理科年表, 1983 による)

温度, $^\circ\text{C}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0.99984	0.99990	0.99994	0.99996	0.99997	0.99996	0.99994	0.99990	0.99985	0.99978
10	0.99970	0.99961	0.99949	0.99938	0.99924	0.99910	0.99894	0.99877	0.99860	0.99841
20	0.99820	0.99799	0.99777	0.99754	0.99730	0.99704	0.99678	0.99651	0.99623	0.99594
30	0.99565	0.99534	0.99503	0.99470	0.99437	0.99403	0.99368	0.99333	0.99297	0.99259
40	0.99222	0.99183	0.99144	0.99104	0.99063	0.99021	—	—	—	—

0.99 × × × の × × × の値が示されている。

0°C の密度は 999.84kg/m^3 , 4°C の密度が 999.97kg/m^3 であるから, 0°C と 4°C の密度差はわずか 0.13kg/m^3 で空気の密度の 10 分の 1 に過ぎないが, このわずかな密度差で湖水などの対流が発生し, 深い湖の湖底を 4°C に保つ。

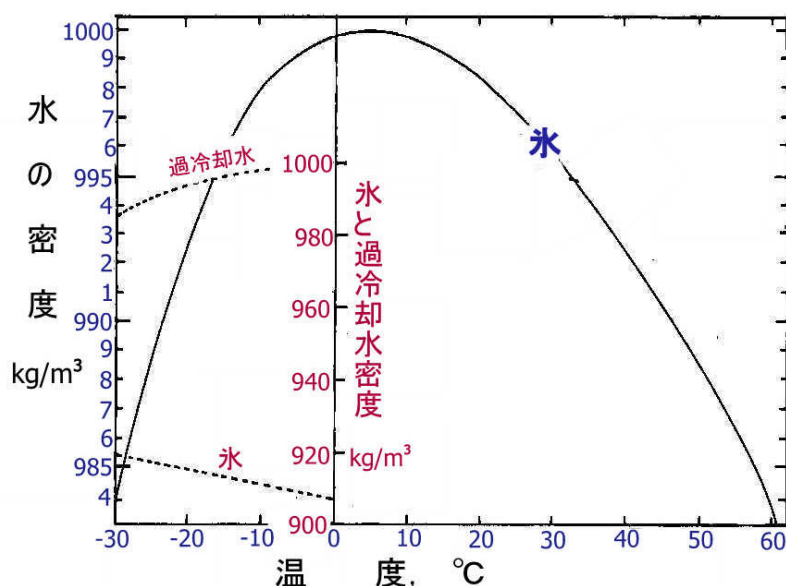


図 2.1 水, 過冷却水, 氷の密度

温度の高い方から水温を下げていくと隣接する分子間の距離が短くなって水は収縮しようとする。それゆえ, 分子間距離に基づく密度は温度の低下とともに増大する。しかし, 4°C 以上の高い温度領域から水の中に氷の構造をもつクラスターが現れはじめ, 水の配位数が減少して体積を膨張させようとする。温度が低いほどクラスターの数は多くなり, その分, 体積が膨張して, 結果的に密度は小さ

第 2 章 水の物性

くなる。

水の密度が 4℃で最大になることは表 2.2, 図 2.1 からわかるが, 0℃と 4℃での密度の差はわずか 0.13kg/m^3 , つまり水の密度の 1 万分の 1, 空気密度の 10 分の 1 にすぎないことに注意を向ける必要もあろう。0℃の密度と 8℃の密度はほぼ等しい。8℃から 4℃に温度が下がる過程での湖や海洋の対流を考えると, 空気の密度の 10 分の 1 程度のわずかな密度差で対流が起きていることになる。

図 2.1 は水の密度を-30℃(過冷却水)から 60℃の温度に対して示している。-30℃の密度は 60℃の水の密度にほぼ等しく, 温度に対する過冷却水の密度の変化は 4℃以上の水の密度の変化の 2 倍になっていることも推測できる。

4℃から 0℃へ温度の低下過程で水がわずかに膨張する理由が水の中に分子がクラスター状に結合した氷構造が現れるからだとすれば, 部分的に氷構造が現れることによる潜熱の出入りが関与するはずである。そのような氷構造クラスターの発生が水の比熱の値に反映されるのかどうかにも興味を持たれよう。

ペットボトル入り水の過冷却

今から50年ほど前, 水を過冷却させるにはよく洗浄した容器によく精製した水を入れ, 振動のない清浄な環境下で冷やす必要があると言われていた。しかし, 当時化学実験に使うポリエチレン製の洗浄瓶や 20ℓのタンクに入った蒸留水が-3~-5℃に過冷却し, 容器を緩くゆすっても過冷却が維持されるのを経験していた。その後, ペットボトル(ポリエチレンテレフタレート)入り名水や各種飲料が多量に市場に出回るようになって, これらが-5℃では殆ど凍らず, 何日間も過冷却を続けるのを知った。-10℃で1月以上も過冷却を続ける 2ℓの名水も珍しくない。ガラスやステンレス製のシャーレ内の水もフタをつけて冷やせば-3℃程度には容易に過冷却される。糸フィルターを通した後, イオン交換樹脂で精製した水(脱イオン水)より蒸留水の方が過冷却度が大きかった。ついでに記すと, ガラス瓶に入った炭酸水は攪拌に対し驚異的な安定性がある。

2.3 氷の融解熱

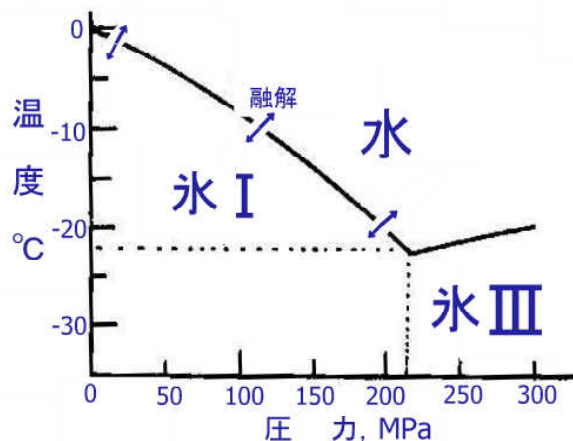
単位の質量(1kg)の水を同じ温度の液体(水)に変えるのに必要な熱が融解熱である。

氷の融解熱 $L_{wi} = 333.6\text{kJ/kg} (= 79.7\text{cal/g})$

[氷の昇華蒸発の潜熱は $L_{vi} = 2834.5\text{kJ/kg} (= 677\text{cal/g})$ である。]

表 2.3 氷の融解熱

温度, °C	融解熱, kJ/kg
0	333.6
-5	308.5
-10	284.8
-15	261.6
-20	241.4



右下がりの曲線は圧力による融点降下, 右上がりの曲線は圧力による融点上昇を示す。

図 2.2 氷の状態図

氷の状態図における氷 I と水との境界を示す融解曲線に沿う融解熱 L は温度の低下とともに減少する。-10℃の融解熱は単位質量 1kg の氷が-10℃の氷(水には高い圧力が加わっているから, 通常の過冷却水には当たらない)に変わるのに必要な熱に等しい。

第 2 章 氷の物性

100 °Cでの水の蒸発熱は 2268J/g(=540cal/g) である。

氷の融解熱をエントロピーの面から見てみよう。

エントロピーの変化 ds は温度を T , 出入りした熱を dQ として,

$$ds = dQ/T \quad (2.3)$$

で与えられる。

氷の融点では $T = 273K$, 氷の融解熱は $dQ = L = 3.34 \times 10^5 J/kg$ なので, 融解のエントロピー ds は

$$ds = 1.22 \times 10^3 J/(kg \cdot K) \quad (2.4)$$

となる。

第 1 章 1.6 に述べたように配置の数を W とすると, エントロピー s は

$$s = k \ln W \quad (2.5)$$

である。

氷のエントロピーを s_1 , 配置の数を W_1 , 水のエントロピーと配置の数をそれぞれ s_2 , W_2 とすると, k をボルツマン定数として

$$s_1 = k \ln W_1, \quad s_2 = k \ln W_2 \quad (2.6)$$

であるから

$$ds = s_2 - s_1 = k \ln W_2/W_1 \quad (2.7)$$

したがって,

$$W_2/W_1 = \exp(ds/k) = \exp(Nds/R) \quad (2.8)$$

R は気体定数で $8.31 J/(mol \cdot K)$, N はアボガドロ数 ($6 \times 10^{23}/mol$), Nds はエントロピー差 $J/(mol \cdot K)$ で表したものであり, ($18 \times 10^{-3} kg/mol$) ($1.22 \times 10^3 J/kg \cdot K$) なので, 上の式は

$$W_2/W_1 = \exp[(1.22 \times 18 J/mol \cdot K)/(8.3 J/mol \cdot K)] = 14.2 \quad (2.9)$$

となる。

氷の分子配置に比べ, 氷が融けた水では分子の配置数が 14.2 倍大きくなっていることになる。

氷の過熱, 水の過冷却

図 2.2 は氷に静水圧を加えると融点(水との平衡温度)が下がっていくことを示している。たとえば, 100MPa の圧力では氷点は約-10 °Cである。氷の温度を上下させるには加熱や冷却が必要であり, これには時間を要する。一方, 圧力の方は瞬時に変えられる。はじめ大気圧にあり, 水と共存する氷(0 °C)に急激に 100MPa の圧力を加えたとしよう。圧力は瞬時に氷全体に行き渡る。しかし, 温度の方はそうはいかない。氷が徐々に溶けて氷自身の温度と周りの水の温度が徐々に低下し, -10 °Cに達したとき融解は止まり熱的平衡に達する。この平衡に達するまで間, 氷は過熱状態におかれることになる。一般に, 固体の過熱はないといわれるが, 氷のように圧力によって融点降下する物質では非平衡状態である間, 容易に過熱が実現される。

一方, 液体の水に着目すれば 100MPa を加えて-10 °Cに冷却しても水は凍らない。この状態で圧力を大気圧に戻すとその瞬間に水は-10 °Cの過冷却状態に変わる。この過冷却実現の手法は豆腐, イチゴなどの冷凍保存などに活用される。急速凍結は細胞内に分散した微細な氷粒を作り, 解凍したとき水分が元の位置に復帰するため鮮度が維持される。(一般の緩慢凍結の場合, 体内における水分の移動範囲が広く, 大きな氷塊が形成されて細胞膜等が傷ついたり, 解凍しても水分が元の位置に復元せず, 変質したり鮮度が著しく落ちる)

2.4 氷の線膨張係数 α

温度が下がると物質を構成する分子・原子の熱振動が小さくなり, 分子間距離が短くなって, 一般に物質は縮む。単位長さの物質が単位の温度変化で伸縮する量を線膨張係数という。

長さ l_0 の棒に, dT の温度変化を与えたときの伸びを dl とすると, 線膨張係数 α は

$$\alpha = (1/l_0) (dl/dT) \quad (2.10)$$

である。

第 2 章 氷の物性

T.Andrews(1886) の $0 \sim -34.5^{\circ}\text{C}$ の測定では温度 T を $\theta^{\circ}\text{C}$ で表して,

$$10^6 \alpha = 88.79 + 3.800 \theta + 0.0665 \theta^2 \quad (2.11)$$

W.H.Sawyer(1911) の $-8 \sim -20^{\circ}\text{C}$ の測定では θ を $^{\circ}\text{C}$ として

$$10^6 \alpha = 69.6 + 1.85 \theta \quad (2.12)$$

図 2.3 は Dantl(1962) の線膨張係数の測定結果である。線膨張係数は温度の低下とともに小さくなり、 60K で 0 になったあと、それより低い温度で負の膨張係数、つまり温度を下げると氷が膨張するという特異な結果が示されている。

氷の 0°C での線膨張係数 $52.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ を用いると、長さ 1 km の氷の温度が 1°C 下がったときに縮む量 $d\ell$ は

$$d\ell = \alpha \ell_0 dT \quad (2.13)$$

なので,

$$d\ell = (52.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}) (10^3 \text{m}) (1\text{K}) = 0.053 \text{m} \quad (2.14)$$

となる。

分子論的に見ると、各分子は下図のように周期的なポテンシャルの谷間近くで熱振動している。温度が高くなると、各分子の熱振動が増すから、分子が少し高い位置に上がる。隣接する分子間で最近接したとき、より大きな反発力が働くので、ポテンシャルの間隔が少し広げられる。これが熱膨張である。

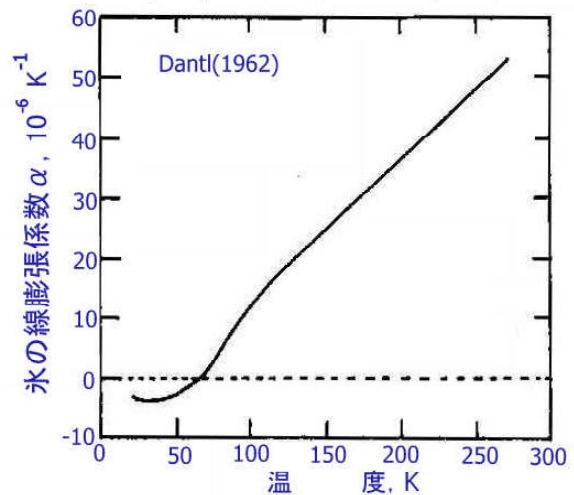
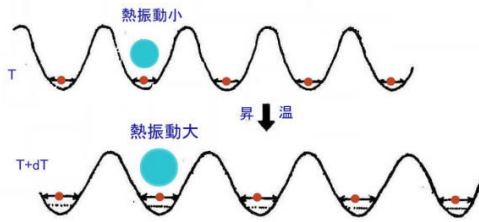


図 2.3 氷の線膨張係数

格子点の原子、分子振動の大小が物質の膨張・収縮をもたらす。

表 2.4 氷の線膨張係数 (理科年表)

温 度 $^{\circ}\text{C}$	氷の線膨張係数 10^{-6}K^{-1}
0	52.7
-50	45.6
-100	33.9
-200	0.8

表 2.5 他の物質の線膨張係数, 10^{-6}K^{-1}

ガラス	8 ~ 10
パイレックス	3 ~ 3.6
アルミニウム	20
真鍮	19
アクリル (PMMA)	80
コンクリート	6.8 ~ 12.7
パラフィン	106
インパール	0 ~ 1.5

長さ数 km の氷の温度が数 $^{\circ}\text{C}$ 下がると 0.5m 程度の収縮が発生することになる。図 2.4 に示すお神渡りも夜間の冷却などで氷が収縮して割れ目が発生し、開水面が現れる。日中の昇温で氷が伸び元に戻ろうとする。開水面に張った薄い氷は収縮の際に壊され、押し上げられる。この繰り返しにより割れ目に沿って破壊された氷が押し上げられ、氷丘脈が形成される。

第 2 章 氷の物性

有名な諏訪湖のお神渡りでは 500 年以上に渡る発生日の記録が残されている。1450 ～ 1600 年には 1 月 10 日前後に発生していたものが、近年では 1 月末まで遅くなっている。湖水に詳しい東海林明雄は摩周湖(北海道)では複数本形成された巨大なお神渡りを報告している。



図 2.5 お神渡り

南極などで大音響を伴うという「氷震」と呼ばれる現象も寒気にさらされた積雪や氷の層の収縮による破壊である。

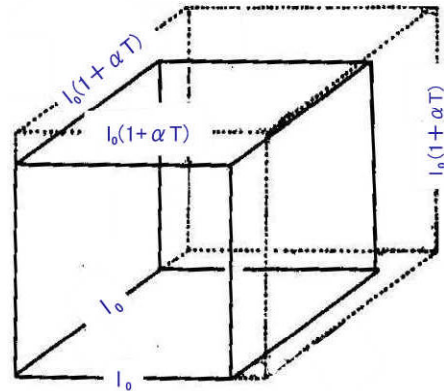


図 2.6 体積の膨張

冬の夜の冷え込みが小さく、夏が暑いわけ

地軸は南北軸から 23.6° 傾いている。例えば北緯 40° に位置する青森県は午後 6 時と朝 6 時には北緯 40° の位置にあるが、昼には北緯 63.6° の高緯度まで移動し、逆に夜には北緯 16.4° の位置まで南下する。夜は日射による加熱がないから寒くなるわけだが、地軸が傾いて自転しているために冬の夜は低緯度側に移動し寒さが和らげられているはずである。冬の明け方から日中にかけて日が昇って気温が上昇するはずなのに、逆に冷え込むことがあり驚かされるが、高緯度側に移動しているのだと思うと納得もいく。逆に夏の昼は低緯度側にあり、夜は高緯度側に移動するから、昼が一層暑くなる。冬は気温が低い分大気中の水分量が少なく放射冷却が進むが、夏は気温が高く、大気中の水分量が多い。そのため夏は夜間の放射冷却は進まず、大気中の水蒸気による温室効果が顕著に現れ、夜間の冷え込みが抑制されている(昼夜の気温差が小さい)。

2.5 氷の体膨張係数 β

氷は膨張係数が大きいから、金属板に氷を張り付けても温度を下げていくと、自然に剥離してしまうことがある。金属板の収縮に比べ、氷は大きく収縮するから、付着面に熱応力(または歪み)が現れ、その剪断力で付着面が剥がれることも発生する。

体積を V 、温度を T とすると、体膨張係数 β は

$$\beta = (1/V) (\partial V / \partial T)_P \quad (2.15)$$

である。等方性の物質では線膨張係数 α との間に

$$\beta = 3 \alpha \quad (2.16)$$

の関係にある。

長さを ℓ とすると、 $V = \ell^3$ なので、 $dV = 3\ell^2 d\ell$ となり、これを式(2.15)に代入すると

$$\beta = (1/\ell^3) (3\ell^2 d\ell/dT) = 3(1/\ell) (d\ell/dT) = 3 \alpha$$

が導かれる。

古くは C.Brunner(1845) の $-0.8 \sim -19.5^\circ\text{C}$ で $\beta = 122 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

J.H.Vincent(1902) の $-0.4 \sim -10^\circ\text{C}$ で $\beta = 152 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

の測定がある。

第 2 章 氷の物性

表 2.6 温度による体膨張係数の変化

温 度, °C	体膨張係数, K ⁻¹	温 度, °C	体膨張係数, K ⁻¹
-13	152 × 10 ⁻⁶	-80 ~ -100	155 × 10 ⁻⁶
-53	125	-100 ~ -120	124
-93	96	-120 ~ -140	81
-133	69	-140 ~ -160	42
-174	39	-160 ~ -180	28
-213	-3	-180 ~ -200	17
-253	-9	-200 ~ -220	11
		-220 ~ -240	8
		-240 ~ -260	5

左欄は Leadbetter(1965),

右欄は Brill-Tippe(1967)

による。

水の体膨張係数は氷より大きく 20 °C で

$0.207 \times 10^{-3}/\text{deg}$

($=207 \times 10^{-6}/\text{K}$)

である。

2.6 氷の熱伝導率 λ

単位長さの氷に、単位の温度差を与えたとき、単位の断面積を通して単位時間に流れる熱流が熱伝導率 λ である。

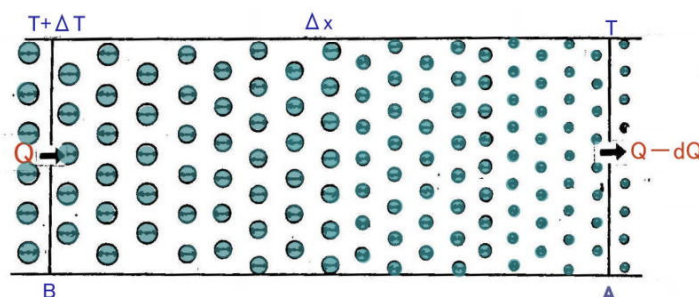
$$Q = \lambda (dT/d\ell) S \cdot t \quad (2.17)$$

Q は熱流, T は温度, ℓ は長さ, S は面積, t は時間である。

Forbes(1873)や Straneo(1897)による湖水の測定では表 2.8 に示すように凍結面に垂直な熱伝導率の方が、凍結面に平行な方の熱伝導率より 5 % 大きい結果を得ている。

氷は a 軸方向の成長速度が (c 軸方向より) 早い。湖水などの場合、凍結面に垂直な方向の熱伝導率より成長方向の値が大きいということは氷の c 軸方向の熱伝導率が大きいことを意味している。

単結晶氷について熱伝導率 λ を測定した Powell(1958)によれば、 c 軸方向の熱伝導率は c 軸に垂直な方向の値より約 5 % 大きかった。



Q : 熱流

T : 温度

λ : 熱伝導率

c : 比熱

ρ : 密度

大小の円は分子の熱振動の大きさを表す。

図 2.7 氷の中の熱の伝導

一次元の熱の流れの場合、熱伝導を微分形で表すと

$$Q = \lambda \partial T / \partial x \quad (2.18)$$

$$\text{熱伝導方程式は} \quad \partial T / \partial t = \alpha \partial^2 T / \partial x^2 \quad (2.19)$$

となる。

α は熱 (または温度) 拡散係数であり、次式の関係がある。

$$\alpha = \lambda / c \rho \quad (= 1.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}) \quad (2.20)$$

氷は半導体であり、熱伝導にはプロトンの移動も若干関与している。

Dillard-Timmerhaus は温度 108 ~ 273K で氷の熱伝導率 λ を測定し

$$\lambda = 488.19/T + 0.4685 \quad T: \text{K} \quad (2.16)$$

を得ている。

熱伝導方程式の導出

図 2.7 で断面 A を流れる熱流 Q_{out} は、断面 A での温度勾配 $\theta = \partial T / \partial x$ に比例し、

$$Q_{out} = \lambda \partial T / \partial x \quad (2.21)$$

A から Δx 離れた断面 B の温度勾配が $\theta + (\partial \theta / \partial x) \Delta x$ (注) となるので、断面 B での熱流 Q_{in} は

$$Q_{in} = \lambda [\theta + (\partial \theta / \partial x) \Delta x] = \lambda [\partial T / \partial x + (\partial^2 T / \partial x^2) \Delta x] \quad (2.22)$$

dt 時間に断面 B に流入する熱量と断面 A から流出する熱量の差が AB 間に溜まり、AB 素片 Δx の温度を dT だけ上昇させる。

$$(Q_{in} - Q_{out}) dt = c \rho \Delta x dT \quad (2.23)$$

式(2.21)と式(2.22)から、 $Q_{in} - Q_{out} = \lambda (\partial^2 T / \partial x^2) \Delta x$ となるので、式(2.23)は

$$\lambda (\partial^2 T / \partial x^2) dt = c \rho dT \quad \text{つまり} \quad \partial T / \partial t = (\lambda / c \rho) (\partial^2 T / \partial x^2) \quad (2.24)$$

となり、熱伝導方程式が導かれる。

注：断面 A における温度勾配を θ とすると、A から微小距離 Δx 離れた断面 B での温度勾配は断面 A の温度勾配からわずかに変化しているに過ぎない。温度勾配を $\partial \theta / \partial x$ とすると、 Δx 離れた断面 B での変化は $(\partial \theta / \partial x) \Delta x$ となる。したがって、断面 B での温度勾配は図 2.8 のように $\theta + (\partial \theta / \partial x) \Delta x$ となる。

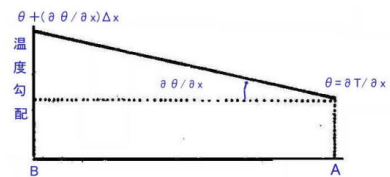


図 2.8 温度勾配の変化

Klinger(1975) の 1.7 ~ 100K の低温の測定では、氷の熱伝導率は 7 K で極大値約 100 W/mK をとる。7 K 以下で熱伝導率が急激に減少する。水の熱伝導率は 20 °C で 0.6W/(m・k) であるから、7K の氷は水の 100 倍以上熱が伝わりやすい。

表 2.7 各種材料の熱伝導率

熱伝導率	W/mK
銅	403
アルミニウム	236
ニクロム	13
鉄	84
水	0.58
木材	0.2 ~ 0.1
おがくず	0.06
毛布	0.043
綿	0.03
灰	0.02
空気	0.024
水蒸気	0.016
フロン	0.0085

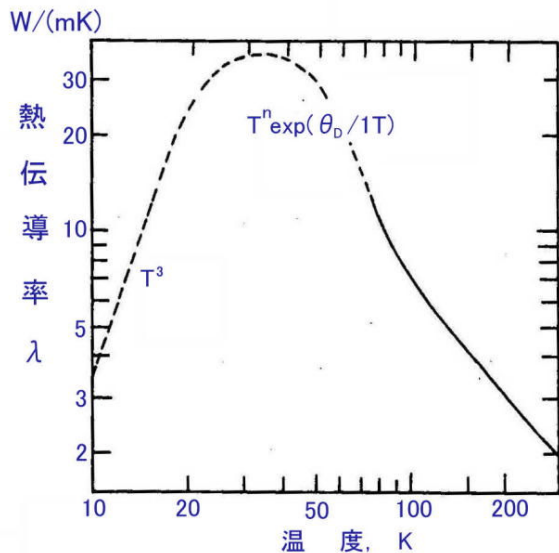


図 2.9 氷の熱伝導率の温度依存性（フレッチャー（前野紀一訳）氷の物理化学（共立出版））

測定者	λ_v 凍結面に垂直	λ_h 凍結面に平行
Forbes(1873)	0.932 W/mK	0.890 W/mK
Straneo(1897)	2.19	2.10

表 2.8 氷の方向による熱伝導率 λ , (単位 W/mK) の違い

第 2 章 氷の物性

氷の熱伝導は断熱性の高い綿，毛布，おがくずより一桁高い。断熱材は自由電子を含まず，分子や原子の熱振動が連鎖的に隣接する分子や原子とエネルギー交換を行うことによって，熱伝導が行われる。氷でも水分子の熱振動エネルギーの交換によって隣接する分子へ伝わっていく熱は，伝導熱に占める割合が小さい。氷では主にイオン欠陥や D，L 欠陥の主役である水素原子核の移動によって，主たる熱伝導が行われる。制約があるものの直接移動できる水素原子核（陽子）が氷に存在するため，断熱材に比べると一桁大きな熱伝導率を持つと解釈される。しかし，自由電子を含む金属に比べると氷の熱伝導率は 10 分の 1 から数 100 分の 1 の小さな値である。

2.7 氷の比熱 c

比熱とは単位質量 1kg の氷を 1K だけ温度を上げるのに必要な熱量である。氷の比熱は 0 °C で 2.121kJ/kg(=0.505cal/gK)，水の比熱の半分の値である。温度が下がると氷の比熱は小さくなり，Dorsey によると， θ を °C で表して

$$c_p = 2117 + 7.8 \theta \text{ J/g} \cdot \text{K} \quad \theta = T - 273 \quad (2.26)$$

水の比熱は 15 °C で 4.2 J/g·K(=1cal/gK)

[水蒸気の比熱は 100 °C で 1.94 J/g·K(=0.46cal/gK)である。]

固体の比熱 c は温度によるエントロピーの変化を ds として $c = Tds$ と表わせる。ある温度で比熱が急激に変化したとすれば，それは ds の変化を測定していることになる。 ds が顕著に変化することは，氷の中の分子の配置などが変化することを意味し，固体の中の相転位を知る手がかりとして重要である。図 4.1 に温度と比熱の関係が示されている。（詳しくは第 4 章の比熱の項参照）

2.8 氷と水の飽和水蒸気密度と飽和蒸気圧

プラスの温度における水の飽和水蒸気圧は温度が 10 °C 上がるごとに約 2 倍に増大する。一方，氷の飽和水蒸気圧は約 8 °C の温度変化に対し，2 分の 1 の値に変わっていく。氷点下 -20 °C 以下では 6

表 2.9 空気 1m³ 中の飽和水蒸気の質量(飽和水蒸気密度)，g/m³

温度, °C	-40	-35	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	5
水蒸気量, g	0.120	0.205	0.342	0.559	0.894	1.403	2.158	3.261	4.847	6.797
温度, °C	10	15	20	25	30	35	40			
水蒸気量, g	9.401	12.832	17.300	23.049	30.371	39.599	51.117			

表 2.10 氷（上段）と水（過冷却水，下段）の飽和蒸気圧（1 気圧），単位 10²Pa

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	73.78	77.80	82.02	86.42	91.03	95.86	100.89	106.16	111.66	117.40
30	42.43	44.93	47.55	50.31	53.20	56.24	59.42	62.76	66.26	69.93
20	23.37	24.86	26.43	28.09	29.83	31.67	33.61	35.65	37.80	40.06
10	12.27	13.12	14.02	14.97	15.98	17.04	18.17	19.37	20.63	21.96
+0	6.108	6.566	7.055	7.575	8.129	8.719	9.347	10.01	10.72	11.47
-0	6.108	5.623	5.173	4.757	4.372	4.015	3.685	3.379	3.097	2.837
	6.108	5.678	5.275	4.898	4.545	4.215	3.906	3.618	3.348	3.097
-10	2.597	2.376	2.172	1.984	1.811	1.652	1.506	1.371	1.248	1.135
	2.863	2.644	2.441	2.252	2.076	1.912	1.760	1.619	1.488	1.366
-20	1.032	0.937	0.850	0.771	0.698	0.632	0.572	0.517	0.467	0.421
	1.254	1.150	1.054	0.965	0.883	0.807	0.737	0.673	0.613	0.559
-30	0.380	0.342	0.308	0.277	0.249	0.223	0.200	0.179	0.161	0.144
	0.509	0.463	0.421	0.382	0.346	0.314	0.284	0.257	0.232	0.210
-40	0.128	0.115	0.102	0.091	0.081	0.072	0.064	0.057	0.050	0.044
	0.189	0.170	0.153	0.138	0.124	0.111	0.100	0.089	0.080	0.071
-50	0.039	0.035	0.031	0.027	0.024	0.021	0.018	0.016	0.014	0.012

第 2 章 氷の物性

℃温度が下がるごとに蒸気圧が半分に、10℃温度が下がるごとに約 3 分の 1 倍の割合で減少する。

氷点下の温度で水と氷の飽和水蒸気圧を比べると、表 2.9 のように氷の方が蒸気圧が小さい。この関係は雲物理学における降水機構にとって最も重要であり、この蒸気圧差のために相変化が発生し、粒子質量の増大を引き起こし、降雪や降雨(雪が融けて形成される「冷たい雨」)を可能にしている。氷点下の水と氷の飽和水蒸気圧を比べると、表 2.6 に示されるように氷の方が蒸気圧が小さい。このことは雲物理学にとって最も重要な関係であり、過冷却水から雪結晶に水蒸気の供給が行われ、雪結晶が成長し、成長につれ質量が増大するので落下速度が大きくなり、地表に舞い降りる降雪や降雨(雪が落下の途中で融けたもの、冷たい雨という)が可能となっている。図2.11には過冷却水に対する飽和水蒸気圧と氷に対する飽和水蒸気圧の差と温度との関係が図示されている。水蒸気圧差は-11℃で最大で温度が高くなっても、また温度が低くなっても差は減少する。-5℃での差は-22℃の差にほぼ等しく、-2℃での差は-33℃の差に等しい。雲の中で雪結晶は-11℃付近で最も速く成長し、-2℃では水蒸気圧は-11℃のときの2倍近く大きいにもかかわらず水蒸気圧差は-33℃の状態に等しい。つまり-2℃では水蒸気は豊富にあるけれども水蒸気圧差が小さいために雪結晶の成長速度は著しく遅くなる(温度の高い領域の雪結晶は降り難い)。

温度が高くなるほど、空気中に含まれる水蒸気量が増える。真空のフラスコの中へ少量の水を入れると、フラスコ内の水蒸気密度は温度が高くなるほど大きくなる。激しく運動する分子を注入するほど同一容積の空間に含まれる分子の量が増えるというのは一見不合理のように思える。この不合理は、

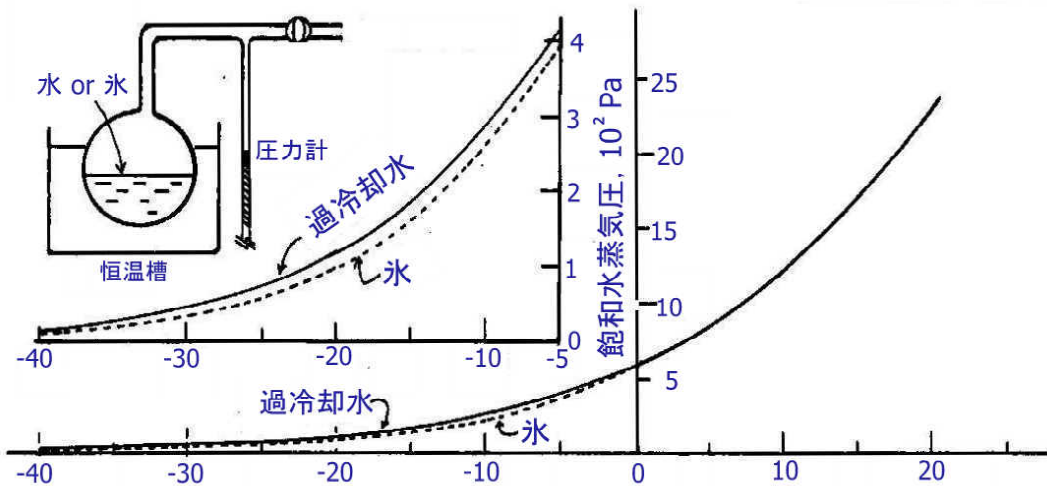


図 2.10 氷と過冷却水の温度による飽和水蒸気圧の変化

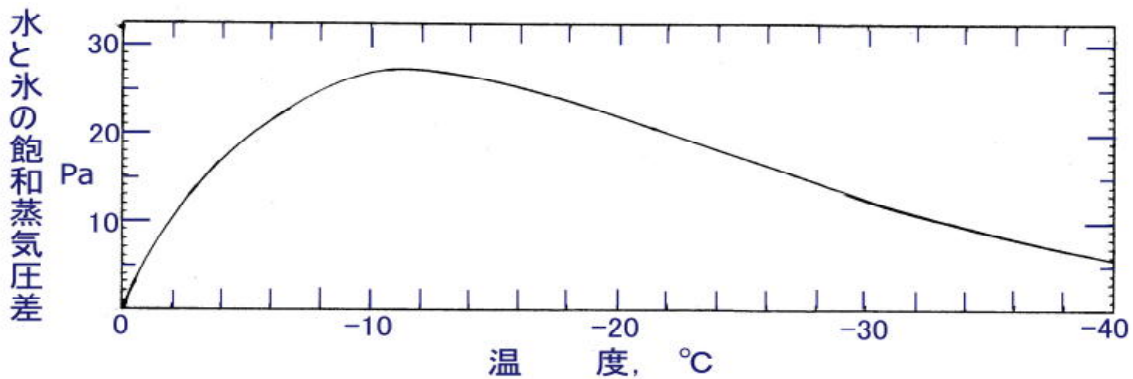


図 2.11 過冷却水と氷の飽和水蒸気圧の差(縦軸 Pa)と温度(℃)の関係

第 2 章 氷の物性

表 2.11 氷と水の飽和水蒸気密度, g/m^3

温度 $^{\circ}\text{C}$	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
-20	1.074	0.988	0.909	0.836	0.768	0.705	0.646	0.592	0.542	0.496
-10	2.358	2.186	2.026	1.876	1.736	1.605	1.483	1.369	1.264	1.165
0	4.847	4.523	4.217	3.930	3.660	3.407	3.169	2.946	2.737	2.541
0	4.847	5.192	5.559	5.947	6.360	6.797	7.260	7.750	8.270	8.819
10	9.399	10.01	10.66	11.35	12.07	12.83	13.63	14.63	15.37	16.31
20	17.30	18.34	19.43	20.58	21.78	23.05	24.38	25.78	27.24	28.78
30	30.38	32.07	33.83	35.68	37.61	39.63	41.75	41.75	46.26	48.67

温度を下げていくと、一個当たりの分子の占める空間は小さくなっていくはずなのに、フラスコ内に入る分子の量が減少し、一個当たりの占める空間が増大していくことも経験的に認められるところである。(温度を下げていけば、凝結が発生して、空間中の水分量が減少するというのは考えやすい。しかし、一度、上のような疑問を懐いてみてはどうだろうか。)

お湯で洗った食器の乾きは早い、冷たい空気に触れたとき乾燥しやすい

お湯で洗った食器は水で洗うより乾きが早く、よく乾く。お湯で暖められるから、食器は周囲の気温より高く、表面の水の飽和水蒸気圧も高い。一方、空気中の水蒸気圧は小さい。水蒸気密度の小さい空気が食器表面の熱で暖められると、相対湿度が非常に低い状態に変わる。そこへ食器表面の水から水蒸気が供給される。加熱され水分を含んだ空気は軽くなって浮上し、食器表面には新しい空気が移動し同様のことが繰り返され、食器は水分を失って乾燥する。

上の食器の乾燥現象を「海面から大気への水蒸気の供給」という大気現象に置きかえると、海面上に冷たい空気があるとき、海面に接する空気が暖められ、相対的に湿度が低くなる。そこへ海面から水蒸気が供給される。冷たい空気ほど含有する水蒸気量は少ないから、海面で暖められることによりより多くの水分を吸収する。一方、水蒸気を含むほど空気は軽くなるから上昇運動に転じ、海面には新しい空気が入れ替わり、海面からの蒸発が続くことになる。日本海には暖流が北上している。冬季、日本海に寒気が流れてくると海面から活発な蒸発が起こって厚い雲を作り、日本列島に大雪を降らせる原因となる。

一般に熱帯の海では太陽光による加熱が強いから、蒸発も多いと考えられがちである。実際、低緯度では蒸発量も降水量も多い。この場合でも海水は海水温より低い温度の大気と接しているとき蒸発が起こる。温度が高いほど飽和水蒸気密度は大きい。海水温 30°C で気温 25°C とすると、この 5°C の温度差は、日本海の冬季 10°C の海水温の場合、 -10°C の寒気が入るのに対応し、その温度差は 20°C になる。ただし、蒸発の速さには表面への空気の入れ替わりの速さも関与するから、気温と海水温の温度差だけでは精確な議論はできない。熱帯では小さな温度差でも大量の蒸発が発生できるが、大陸の近くで、内陸から海に向かって陸風が吹く地域では海水温より暖かい風が吹くため蒸発は抑制される。

冬は家の押し入れの奥や床や、タンスの裏の壁など空気の循環の悪いところに暖房が行き渡らず、カビが発生しやすい。カビ対策として室内の乾燥が行われるが、その場合、室内に暖房の熱が残っている間に窓を開け、冷たい空気を入れて代わりに温かい空気を出すことが肝要である。二つの空気に含まれる水蒸気量を比較すれば冷たい空気ほど含水量は少なく、温かい空気ほど含水量が多いから、換気は室温が高く外気が低い時ほど効果的ということになる。冬季、入浴後直ちに排水し、浴室の窓を開けておくことで短時間に乾燥する。外の冷たい空気と浴室の温かい空気が入れ替わる際、温かい空気が水分を室外に持ち去っている。

2.9 氷の表面張力

表面の単位長さ当たり直角に働く力である表面張力 N/m は表面エネルギー $\text{J/m}^2 (= \text{N/m})$ と数値、単位 (ディメンション) とも等しい。固体の氷にも液体の水と同様に表面張力 (表面エネルギー) があり、その大きさは氷の結晶面によって異なることが知られている。また氷の結晶粒と結晶粒の境界には粒界エネルギー (粒界張力) も存在する。氷が表面張力によって形を変えないように見えるのは、氷の粘性が大きいために短時間には変化が小さすぎて認められないだけの話である。

第 2 章 氷の物性

表 2.12 氷の粒界エネルギー γ (張力), (鈴木重尚、1970)

	γ (-5 °C) 方位角 10^{-3} J/m ²		γ (-13 °C) 方位角 10^{-3} J/m ²	
C 軸の方位 差による粒 界の場合	15 °	73.8	15 °	64.1
	45	100.0	45	79.1
	120	100.0		
	165	73.8		
C 軸が平行で a 軸の相違による 粒界の場合	4	49.5	2	34.0
	14	59.7	14	44.2
	25.5	60.2	30	50.1

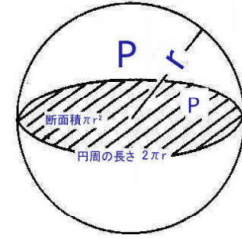


図 2.12 表面張力の説明図
表面張力：球体の中心を通る一つの断面を考える。下半球の力の釣り合いは
水の表面張力は 20 °C で 0.726N/m

半径 R, 表面張力 σ , 球内の圧力 P として $2\pi R\sigma = \pi R^2 P$ なので $P = 2\sigma/R$

Reuck は氷の表面エネルギーとして (0001) 面で 0.119J/m^2 , (10 $\bar{1}0$) 面で 0.128J/m^2 を与えている。表 2.12 の値は鈴木重尚が氷結晶間の粒界エネルギーを実験的に求めたものである。温度が低いほど粒界エネルギーは小さくなった。

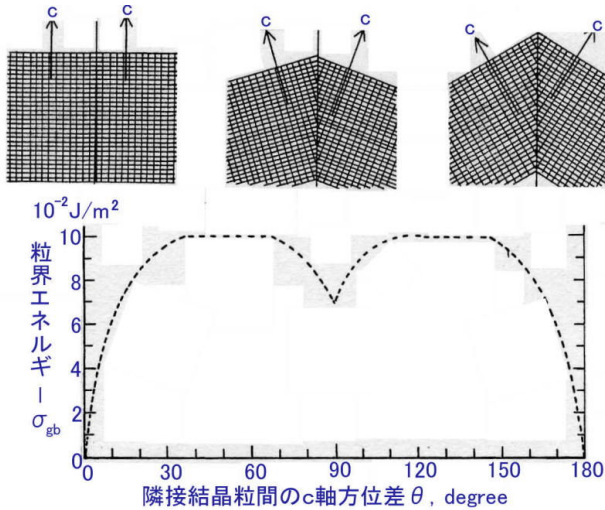


図 2.13 氷の結晶粒間の粒界エネルギー (鈴木重尚, 1970, 低温科学)

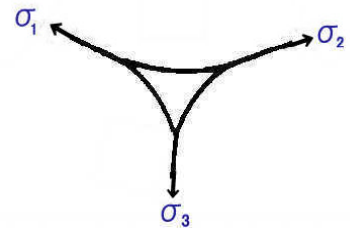


図 2.14 三叉境界の釣り合い

三叉境界における力のつりあいを考えよう。

図 2.15 の y 方向の釣り合いの式は

$$\begin{aligned}\sigma_1 \sin(\pi - \theta_3) &= \sigma_1 \sin \theta_3 \\ \sigma_3 \sin(\pi - \theta_1) &= \sigma_3 \sin \theta_1\end{aligned}\quad (2.27)$$

上式を等しいとおいて

$$\sigma_1 / \sin \theta_1 = \sigma_3 / \sin \theta_3 (= \sigma_2 / \sin \theta_2) \quad (2.28)$$

力の釣り合いから

$$2\gamma_i \cos(\theta_i/2) = 2\gamma_{iw} \cos(\theta_{iw}/2) = \gamma_{gb} \quad (2.20)$$

γ_{iw} , γ_{iv} がわかれば γ_{gb} が求められる。

Ketcham-Hobbs はこの方法で, $\gamma_{iw} = 33\text{MJ/m}^2$, $\gamma_{iv} = 109\text{MJ/m}^2$ として, 粒界エネルギーを $\gamma_{gb} = 65\text{MJ/m}^2$ とした。

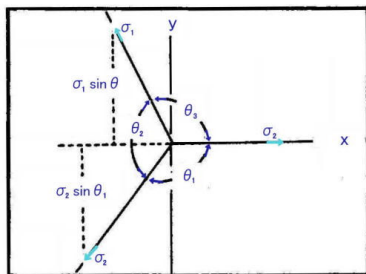


図 2.15 多結晶氷における力の釣り合い

第 2 章 氷の物性

2.10 氷体中の拡散係数

Kuhn & Thurrauf(1958) の測定によると重水素 ^2H と酸素 ^{18}O は氷の中を同じ速度で拡散する。トリチウム ^3H もほぼ同じ速さで拡散する。拡散係数は -10°C で約 $2 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ である。

Itagaki(板垣和彦, 1964)はトリチウムの拡散係数 D を

$$D = 0.03 \exp(-E_0/kT) \quad E_0 = 65.9 \pm 8 \text{ kJ/mol} \quad (2.30)$$

と与えている。

拡散は熱伝導方程式(2.19)と同じ式に従う。熱拡散係数 α の代わりに D を, 温度 T の代わりに濃度 c を用いると,

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2 \quad (2.31)$$

となる。

H 原子はイオン欠陥(OH^{3+} , OH^-)と Bjerrum 欠陥(D, L 欠陥)の組み合わせを通して移動する。O 原子は単独で移動するのではなく, H_2O の形で格子間分子や空孔を通しての移動になる。既に第 1 章で述べたように, O 原子の移動に比べて H 原子の移動は桁違いに激しく, 速いはずである。それにも拘わらず, H と O の拡散係数が同じになるということは, あたかも H_2O の分子となって移動(つまり, 空孔や格子間分子の形で拡散)しているように思われる。

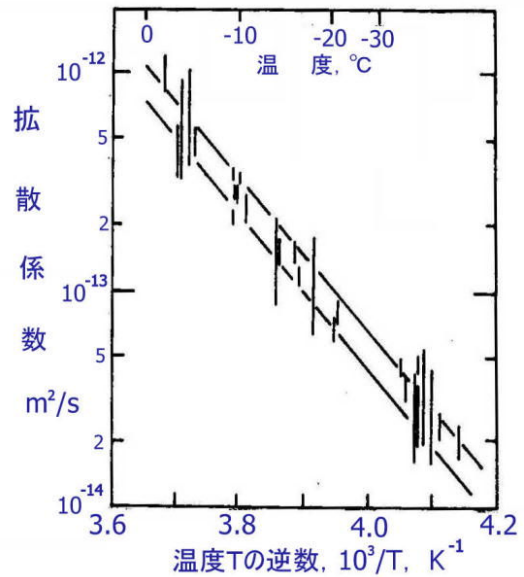


図 2.16 氷の自己拡散係数 (Onsager and Runnels, 1963)

氷の構成要素である酸素は ^{16}O が主であるが, 同位体の ^{18}O が少量(約 0.2%)含まれている。グリーンランドや南極では冬に降る雪と夏に降る雪に含まれる ^{18}O の割合が異なる。水蒸気の源である海水中の ^{18}O の割合からのずれで示すと, 気温が低い冬ほどずれの大きい雪が降る。この ^{18}O 濃度のずれは堆積した雪やそれが圧密氷化した氷にも認められる。何百年, 何千年にもわたって ^{18}O 濃度分布が保存され年層を刻んでいる。氷中での水分子の拡散が速ければ ^{18}O 濃度が均一化され ^{18}O に関する年層は消失するはずだから, 実際に年層が検出されるということは氷中での水分子の拡散がいかに遅かを示しているといえよう。拡散距離を x , 経過時間を t とすると

$$x = (Dt)^{1/2} = [(10^{-12} \sim 10^{-14})(1000 \text{ 年})]^{1/2} = 0.18 \sim 0.018 \text{ m} (= 180 \sim 18 \text{ mm})$$

x は拡散の先端までの距離である。夏冬の各層の厚さは数 10mm 程度だから, 拡散により広がっても ^{18}O の濃度中心は依然として元の位置に留まっていると解釈される。

2.11 氷のヤング率, ポアッソン比, 体積弾性率, ずれ弾性率

等方性物質(多結晶氷)についての(1)ヤング率, (2)ポアッソン比, (3)体積弾性率(圧縮率の逆数), (4)ずれ弾性率(剛性率)の物性値は氷の力学においてよく用いられる。

(1) ヤング率

外力が小さいとき, 張力を加えれば棒は伸び, 力を取り除くと元の長さに戻る。棒に圧力を加えれば縮み, 圧力を取り去れば元に戻る。氷にはバネと同じように振る舞う領域がある。棒が硬いほど外力に対する変化量は小さい。単位の長さ, 単位の断面積の棒に単位の外力を加えた時, 棒の伸び・縮み率は棒の強さ E に反比例する。この E をヤング率という。

第 2 章 氷の物性

長さ l 、断面積 S の氷の棒の両端に張力 T を加えた時の伸びを Δl 、ヤング率を E とすると、

$$\Delta l/l = (1/E) (T/S) \quad (2.32)$$

実験では氷に純粹の張力を加えるのが難しいので、圧力 F を加えて、縮み量 Δl の測定がよく行われる。

$$-F/S = E (-\Delta l/l) \quad (2.33)$$

たとえば、 $F=100\text{N}$ 、 $S=10^{-4}\text{m}^2$ 、 $l=0.1\text{m}$ 、 $\Delta l=10^{-5}\text{m}$

とすると、 $E=10^{10}\text{Pa}$ と求まる。

Dorsey によると、氷のヤング率は表 2.13 のように 10^{10}Pa の程度である。

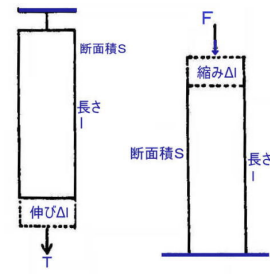


図 2.17 張力・圧力による伸び縮み

表 2.13 Young 率 E , $\text{MPa}(=10\text{kgf/mm}^2)$, Dorsey(1940)による

温度, $^{\circ}\text{C}$	-9	-10	-30	-35
E_c , MPa	95.4	96	106	109

$$E_c = 90.9(1 - 0.00558t) \quad (2.26)$$

固体の変形を扱う際に、応力テンソル、歪みテンソルという専門用語が用いられる。厳密には氷の弾性率もテンソルで表現される。この難解なテンソルについて少し補足したい。

「長さ」というときは、たとえば、「3m の長さ」というように、大きさ(3m)が示される。ここでは 3m がどの方向を向いているのか、一直線に伸びたものなのか、たわんでいるのか、巻物なのかを問わない。このような大きさだけが示され、方向がないもの(大きさだけのもの)をスカラー量という。長さはスカラー量である。ところで、力や速度、加速度は大きさと方向があるから、ベクトル量という。重力加速度、距離、圧力、電場はベクトル量である。「長さ」と「距離」は似ているが、長さはスカラー、距離はベクトルと区別されている。同様に質量はスカラー、重さはベクトル量である。応力や歪みはスカラーやベクトルでは表せないテンソル量

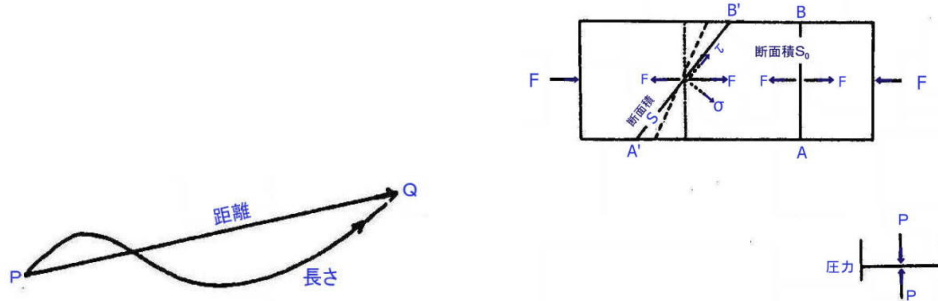


図 2.18 ベクトルとスカラー

図 2.19 テンソルと圧力

である。例えば図 2.19 のように断面積 S_0 の棒を F の力で引くと、棒は伸び、力を緩めると元の長さに戻る。点 Q を通り、棒に垂直な断面 AB を考えると、 AB の左の棒が右側の棒に作用する力は左向きに F である。 AB 面を平行移動しても、 AB 面に作用する力は F で変わらない。 AB 面の単位面積当たりに働く力は F/S_0 でこれを AB 面についての応力という。次に、 q 点を通り $A'B'$ 面を考えると、この面に作用する力は F で変わらない。しかし、単位面積当たりに働く力(ベクトル) F/S は異なったものになる。この場合、点 q に働いている力(ベクトル)は q を通る面の取り方(無数にある)によってそれぞれ異なった値が対応する。面毎に異なるベクトルが対応するから、これらは面を指定するとそれに対応する力が表されるテンソル表示で示される。応力や歪みはテンソル量である。応力(テンソル)は表面に垂直に働く圧力(ベクトル)とは区別される。応力と圧力は距離(ベクトル)と長さ(スカラー)ほどの違いがある。液体の内部に選ばれた点 q に対しては面の取り方に関係なく、同じ大きさ P の力になる。 q 点の力は圧力であり、ベクトル量である。

第 2 章 氷の物性

(2) ポアッソン比 μ

氷の柱を縦方向に圧縮したり、引っ張ったりすると、横方向に伸びや縮みが生ずる。縦方向の歪みを $d\ell/\ell_0$ 、横方向の歪みを dD/D_0 とすると、ポアッソン比 μ は

$$\mu = (dD/D_0)/(d\ell/\ell_0) \quad (2.35)$$

で定義される。変形の前で体積が変化しない場合には

$$(\pi D^2/4)\ell = (\pi/4)(D + \Delta D)^2(\ell - \Delta \ell) \quad (2.36)$$

なので、

$$(1 + \Delta D/D)^2 = (1 + \Delta \ell/\ell) \quad \text{つまり} \quad 1 + 2(\Delta D/D) = 1 + \Delta \ell/\ell \quad (2.37)$$

したがって、

$$(\Delta D/D)/(\Delta \ell/\ell) = 0.5 \quad (2.38)$$

となり、体積に変化がないときはポアッソン比 μ は 0.5 になる。一般に圧縮や引っ張りによって体積は減少するから μ は 0.5 より小さくなる。

縦波の速度から計算した氷のポアッソン比は 0.365 ± 0.007

B.Weinberg の静的測定では氷のポアッソン比は 0.38 ± 0.05

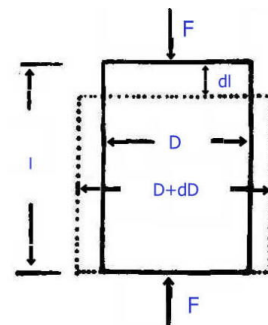


図 2.20 縦方向の縮みと横方向の広がり

(3) 体積弾性率 K (= 圧縮率 κ の逆数)

氷塊を高圧容器に入れ、静水圧を加えると、氷塊は縮む。氷河深部の氷も周囲の氷から圧力を受け、静水圧に近い状態にある。圧力と体積変化率は比例し、その比例定数 K を体積弾性率という。圧力を減ずれば氷塊は膨張し、圧力を増せば氷塊は収縮して弾性体のように反応する。

体積 V に圧力 P を加えた時の体積変化を ΔV とすると、

$$P = K(\Delta V/V) \quad (2.39)$$

体積弾性率 K の逆数 κ を圧縮率という。

$$\Delta V/V = \kappa P \quad (2.40)$$

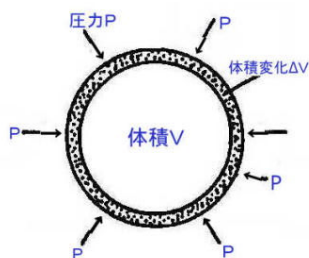


図 2.21 静水圧による収縮

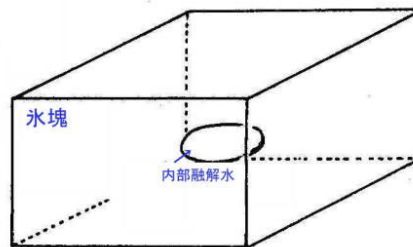


図 2.22 負圧の発生

氷の内部融解の初期段階において、未だ蒸気泡が発生せず、氷の融けた部分が隙間なく液体の水で埋められている場合の圧力を求めてみよう。融けた氷の体積を V とすると、融けた氷の質量 M は $M = \rho_i V$ である。質量 M の水の体積 V_{w0} は大気圧の下では $V_{w0} = M/(\rho_w)$ 。本題では内部融解初期にあり、 $V = V_w$ なのだから、水の体積変化(水は強制的に広げられている) $dV_w = V - V_{w0} = V - M/\rho_w = (1 - \rho_i/\rho_w)V$ 。したがって、 $P = (1/\kappa)(1 - \rho_i/\rho_w) = (1/0.46)(10^9 \text{Pa})(-0.083) = -0.18 \times 10^9 \text{Pa} [= -0.18 \text{GPa} = -1800 \text{気圧}]$

(4) ずれ弾性率(剛性率) G

図 2.23 のように面積(上面) dS に剪断応力 τ を加えた結果、試料が τ 方向に γ だけ傾いたとすると、ずれ弾性率を G として、

$$\tau = G \tan \gamma \quad \text{または} \quad \tau = \gamma G \quad (2.41)$$

第 2 章 氷の物性

氷のずれ弾性率 G は

$$G = 0.8(1 - 0.65t) \quad (2.42)$$

$$G = 1.16(1 - 0.080t - 0.0017t^2) \times 10^8 \text{Pa/rad} \quad (2.43)$$

-5℃での剛性率は $G = 9 \sim 11 \text{GPa}$ である。

(1)から(4)に示したヤング率 E ，ポアソン比 μ ，体積弾性率 K ，
ずれ弾性率 G の間には次の関係がある。

$$K = E/[3(1 - 2\mu)] \quad (2.44)$$

$$G = E/[2(1 + \mu)] \quad (2.45)$$

例題 一辺の長さ a の立方体の各側面に圧力(静水圧) P が加えられたとき，
各辺の収缩量および体積歪みを求めよ。ただし，立方体のヤング率を E ，体
積弾性率を K ，ポアソン比を μ とする。

2 面に加わる圧力 P による z 方向の缩量 δ_1 は

$$a^2 P = E \delta_1 / a \quad \text{から} \quad \delta_1 = aP/E \quad (2.46)$$

次に，側面(x および y 面)に P の圧力が加わっている

ことによる z 方向の伸び δ_2 は

$$\delta_2 = 2\mu aP/E \quad (2 \text{ は } x, y \text{ 面の影響の和を示す}) \quad (2.47)$$

したがって， z 方向の収缩量 δ は

$$\delta = \delta_1 - \delta_2 = (1 - 2\mu)aP/E \quad (2.48)$$

x, y 方向にも同じ量の収縮がある。したがって，体積の減少 ΔV は近似的に $3a(a - \delta)\delta$ に等しい。

$$\text{体積歪みは} \quad \Delta V/V = 3a(a - \delta)\delta/a^2 = 3\delta/a \quad (2.49)$$

式(2.39)の関係式は $P \sim 3K\delta/a$ となる。 δ に式(2.48)を代入すると $P = 3K(1 - 2\mu)P/E$ となるので，(2.44)の関係式が導かれる。

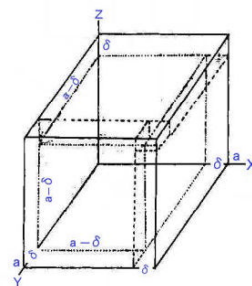


図 2.23

2.12 氷の弾性係数(コンプライアンス) c_{ij} と弾性率(スティフネス) s_{ij}

固体の変形に対する応力(σ, τ)と歪み(ϵ, γ)の一般的な表し方は

$$\begin{aligned} \sigma_x &= c_{11}\epsilon_x + c_{12}\epsilon_y + c_{13}\epsilon_z + c_{14}\gamma_{yz} + c_{15}\gamma_{zx} + c_{16}\gamma_{xy} \\ \sigma_y &= c_{21}\epsilon_x + c_{22}\epsilon_y + c_{23}\epsilon_z + c_{24}\gamma_{yz} + c_{25}\gamma_{zx} + c_{26}\gamma_{xy} \\ \sigma_z &= c_{31}\epsilon_x + c_{32}\epsilon_y + c_{33}\epsilon_z + c_{34}\gamma_{yz} + c_{35}\gamma_{zx} + c_{36}\gamma_{xy} \\ \tau_{yz} &= c_{41}\epsilon_x + c_{42}\epsilon_y + c_{43}\epsilon_z + c_{44}\gamma_{yz} + c_{45}\gamma_{zx} + c_{46}\gamma_{xy} \\ \tau_{zx} &= c_{51}\epsilon_x + c_{52}\epsilon_y + c_{53}\epsilon_z + c_{54}\gamma_{yz} + c_{55}\gamma_{zx} + c_{56}\gamma_{xy} \\ \tau_{xy} &= c_{61}\epsilon_x + c_{62}\epsilon_y + c_{63}\epsilon_z + c_{64}\gamma_{yz} + c_{65}\gamma_{zx} + c_{66}\gamma_{xy} \end{aligned} \quad (2.50)$$

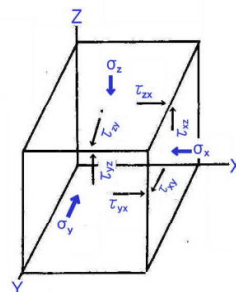


図 2.24

上の式で， γ_{AB}, τ_{AB} の A は面を示し， B は変位や応力の方向を示す。

たとえば， τ_{xy} は x 軸に直交する面に働く y 方向の力(剪断応力)を意味する。

次に単位体積当たりの弾性歪みエネルギー(応力×変位) $W(\text{J/m}^3)$ は次式のようにになる。

$$W = \sigma_x \epsilon_x + \sigma_y \epsilon_y + \sigma_z \epsilon_z + \tau_{yz} \gamma_{yz} + \tau_{zx} \gamma_{zx} + \tau_{xy} \gamma_{xy} \quad (2.51)$$

$$\text{式(2.51)から} \quad \sigma_x = \partial W / \partial \epsilon_x, \quad \sigma_y = \partial W / \partial \epsilon_y, \quad \tau_{xy} = \partial W / \partial \gamma_{xy}, \quad \dots \quad (2.52)$$

の関係がある。

式(2.52)と式(2.50)から次の関係も導かれる。

$$c_{12} = \partial \sigma_x / \partial \epsilon_y = (\partial / \partial \epsilon_y) (\partial W / \partial \epsilon_x) = (\partial / \partial \epsilon_x) (\partial W / \partial \epsilon_y) = \partial \sigma_y / \partial \epsilon_x = c_{21} \quad (2.53)$$

同様にして

$$c_{13}=c_{31}, \quad c_{14}=c_{41}, \quad c_{15}=c_{51}, \quad c_{16}=c_{61}, \quad c_{23}=c_{32}, \quad c_{24}=c_{42}, \quad c_{25}=c_{52}, \quad c_{26}=c_{62}, \quad c_{34}=c_{43}, \quad c_{35}=c_{53}, \quad c_{36}=c_{63}, \\ c_{45}=c_{54}, \quad c_{46}=c_{64}, \quad c_{56}=c_{65}$$

の 14 の関係が導かれる。

得られた 15 の関係を代入し，さらに， z 軸をそのままにして $-x, -y$ 方向に x' 軸， y' 軸を取っ

第 2 章 氷の物性

た座標軸を書くと、

$$\begin{aligned}
 \sigma_{x'} &= c_{11} \varepsilon_{x'} + c_{12} \varepsilon_{y'} + c_{13} \varepsilon_{z'} - c_{14} \gamma_{y'z'} - c_{15} \gamma_{z'x'} - c_{16} \gamma_{x'y'} \\
 \sigma_{y'} &= c_{21} \varepsilon_{x'} + c_{22} \varepsilon_{y'} + c_{23} \varepsilon_{z'} - c_{24} \gamma_{y'z'} - c_{25} \gamma_{z'x'} - c_{26} \gamma_{x'y'} \\
 \sigma_{z'} &= c_{31} \varepsilon_{x'} + c_{32} \varepsilon_{y'} + c_{33} \varepsilon_{z'} + c_{34} \gamma_{y'z'} + c_{35} \gamma_{z'x'} - c_{36} \gamma_{x'y'} \\
 \tau_{y'z'} &= c_{41} \varepsilon_{x'} + c_{42} \varepsilon_{y'} + c_{43} \varepsilon_{z'} + c_{44} \gamma_{y'z'} + c_{45} \gamma_{z'x'} - c_{46} \gamma_{x'y'} \\
 -\tau_{z'x'} &= c_{51} \varepsilon_{x'} + c_{52} \varepsilon_{y'} + c_{53} \varepsilon_{z'} + c_{54} \gamma_{y'z'} - c_{55} \gamma_{z'x'} + c_{56} \gamma_{x'y'} \\
 -\tau_{x'y'} &= c_{61} \varepsilon_{x'} + c_{62} \varepsilon_{y'} + c_{63} \varepsilon_{z'} + c_{64} \gamma_{y'z'} + c_{65} \gamma_{z'x'} - c_{66} \gamma_{x'y'}
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

式(2.50)と式(2.54)は同じでなければならないから、

$$c_{14}=c_{15}=c_{16}=c_{24}=c_{25}=c_{26}=c_{36}=c_{56}=0$$

六方晶系の氷の場合、式(2.50)はさらに $c_{22}=c_{11}$, $c_{55}=c_{44}$, $c_{66}=(c_{11}-c_{12})/2$ の関係が加わって

$$\begin{aligned}
 \sigma_x &= c_{11} \varepsilon_x + c_{12} \varepsilon_y + c_{13} \varepsilon_z \\
 \sigma_y &= c_{12} \varepsilon_x + c_{11} \varepsilon_y + c_{13} \varepsilon_z \\
 \sigma_z &= c_{13} \varepsilon_x + c_{13} \varepsilon_y + c_{33} \varepsilon_z \\
 \tau_{yz} &= c_{44} \gamma_{yz} \\
 \tau_{zx} &= c_{44} \gamma_{zx} \\
 \tau_{xy} &= (1/2)(c_{11} + c_{12}) \gamma_{xy}
 \end{aligned} \quad c_{ij} = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (c_{11}-c_{12})/2 \end{vmatrix} \tag{2.56}$$

となる。

フックの法則 $\sigma_i = \sum c_{ij} \varepsilon_j$ $i = 1 \sim 6$

σ_i = 応力, c_{ij} = 弾性ステイフネス (Stiffness) または弾性率, ε_j = 歪み でも表される。

氷は厳密には等方性でないが、実際上は等方性に近い。

等方性の場合には

$$c_{11} = c_{33} \quad c_{12} = c_{13} \quad c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2 \tag{2.57}$$

の関係があるので、独立変数は 2 つになる。このとき、式(2.44), (2.45)の関係がある。つまり、ヤング率 (伸び弾性率) E , 剛性率 (せん断弾性率) G , 体積弾性率 K (圧縮率 = $1/K$), ポアッソン比 μ の間に

$$K = GE / (3G - 3E) \quad \mu = (E/2G) - 1$$

単結晶氷 (-10 °C) の値は $c_{11}=13\text{GPa}$, $c_{12}=6.6\text{GPa}$, $c_{13}=5.7\text{GPa}$, $c_{33}=14\text{GPa}$, $c_{44}=2.9\text{GPa}$ である。多結晶氷は等方性物質と見なしてよい。

2.13 氷の強さ

表 2.14 氷の圧縮強さ, MPa (= 10^5kgf/m^2)

	c //	c ⊥	備考
	MPa		
0	2.6	2.5	川氷 Barnes
-2.2		2.1	川氷 Brown
-10		4.9	川氷 Brown
-16.6		6.2	川氷 Brown
-11.7	12.4	7.2	川氷 Finlayson
-7	7.0	2.5	池氷 von Engeln

氷に圧力や張力, あるいは曲げなどの大きな力を加えると、氷が破壊する。この破壊に至るまでに氷が支える最大の圧力を強さと言う。氷の内部に発生するマイクロクラックの端の部分での応力集中が原因となって亀裂が拡張し巨視的な破壊に至る。

氷の強さは温度が下がるにつれ大きくなる。詳しくは第 3 章氷の力学的性質を参照のこと

せん断強さ

c 軸に垂直な面 $0.8\text{MPa} (= 8 \times 10^4 \text{kgf/m}^2)$

c 軸に平行な面 $0.7\text{MPa} (= 6.9 \times 10^4 \text{kgf/m}^2)$

($10^5 \text{kgf/m}^2 = 1\text{MPa}$)

2.14 氷の粘性率

氷河の流動から推測されるように、氷にも粘性がある。氷の粘性係数 η は 0 °C で $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ で水の

第2章 氷の物性

粘性の 10^{15} 倍大きい。Weinberg によると温度を θ (°C) として

$$\mu_{\theta} = (12.44 - 4.02 \theta + 0.277 \theta^2) \times 10^{11} \text{Pa} \cdot \text{s} \quad (2.58)$$

単結晶では変形しやすい氷、変形しにくい氷があり、変形を行わせる結晶方位、温度によって粘性率の値は異なる。

水の粘性係数は 0°C で $1.79 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ($= 0.018 \text{Poise}$) [$1 \text{Pa} \cdot \text{s} = 1 \text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2 = 10 \text{Poise}$] であるから、氷は水の約 10^{15} 倍粘性が大きいことになる。

水のような流体(液体, 気体)の粘性 η は次のように説明されている。深さ x 方向に速度勾配 dv/dx のある流れにおいて、異なる深さに流れ方向に平行な二面を考えると、各面に剪断力(単位面積当たり τ) が働き、剪断応力 τ は速度勾配に比例する。その比例定数を粘性率 η という。

$$\tau = \eta \, dv/dx \quad (2.59)$$

このような粘性が表れる原因は各深さの分子が深さ毎に異なる速度で運動している一方で、分子の熱振動によって下層の分子が上層に移動し、上層の分子が下層に移動する分子の入れ替えも頻繁に行われている。熱振動は方向に関してはランダムであるが、分子には余分な流れ方向の運動成分(運動量成分)が付加されているために、層間の分子の移動により運動量を付加したり、減じたりする。この運動量交換が流体の粘性の原因である。

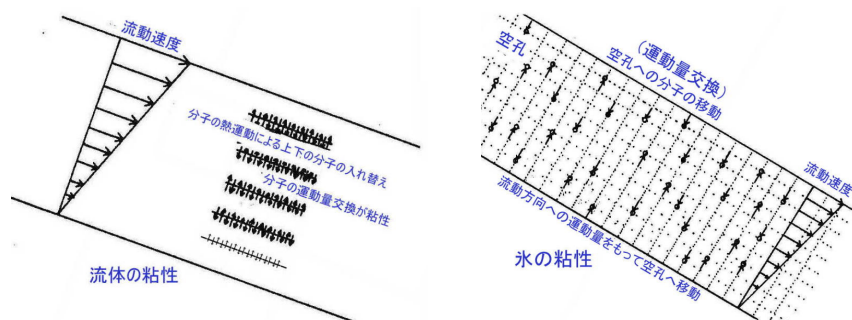


図 2.25 液体の粘性(左)と氷の粘性(右)

氷は結晶だから水分子が下層から上層へ、また上層から下層へ熱振動によって自由に移動することはできない。氷の粘性は厳密には(転位)によって説明されるのであろうか。しかし、ここでは氷の格子欠陥の一つ空孔で説明しよう。空孔が上下左右に移動することにより、見かけ上、上下層間の分子の交換が行われる。第1章9頁では空孔濃度が 10^{-10} 程度であったから、少なくとも氷の粘性は水の 10^{10} 倍以上大きいことが導かれる。

2.15 氷の硬さ(ブリネル硬さ)

硬さは氷の力学的な強さの簡単な目安としてよく使われる。スケート競技においては氷の硬さがリンク氷の氷質を決める重要な要素とされている。硬さにはいろいろな測定法があるが、よく使われるのは一定荷重で鋼球を試料表面に押し込み、「圧痕の面積から求めた平均圧力」を「硬さ」と定義するブリネル硬さである。硬さは永久窪みを生じた表面積当りの平均圧力で与えられる。

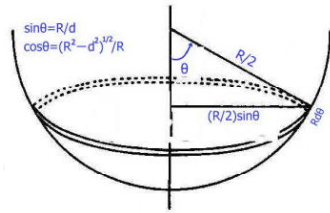
直径 $R(\text{mm})$ の球を、荷重 $W(\text{N})$ で試料に押し込み、荷重を除去した後の永久くぼみの直径が $d(\text{mm})$ であったとすると、ブリネル硬さ H は

$$H = 2W / [\pi R(R - (R^2 - d^2)^{1/2})] \quad (2.60)$$

荷重時間の小さいときの氷の硬さは銅の半分程度の値であり、大変硬い。硬さの値は同じ温度でも押し込み時間と圧子の大きさによって変わるから注意を要する。

鉄路を走る電車や気動車が硬い雪にのしかがって、フランジの効果が効かなくなり脱線することもある。これも氷が硬いことに起因する。鋼鉄製の強靱な刃のスケートも氷上滑走により摩耗する。コーナーでは、幅 1mm のスケートの刃が氷への食い込む量が小さく、高速下で生ずる大きな遠心力

第 2 章 氷の物性



$$S = \int 2\pi (R/2) \sin \theta (R/2) d\theta$$

$$= (\pi/2) R^2 \int_0^\theta \sin \theta d\theta$$

$$= (\pi/2) [R^2 - R(R^2 - d^2)^{1/2}]$$

図 2.26 ブリネル硬さ

圧痕の接触面積 S

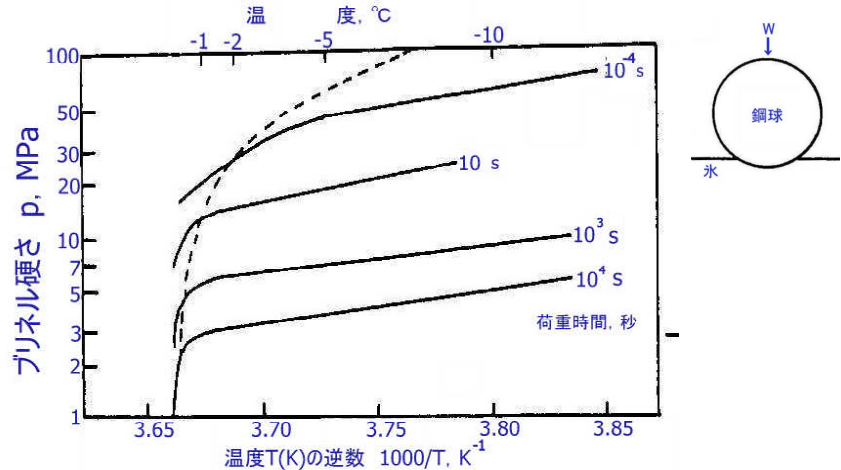


図 2.27 氷のブリネル硬さ、図中のパラメータは荷重時間、秒

(Barnes and Tabor, Nature, Vol.210, 878(1966))

表 2.15 ブリネル硬さ, MPa

温度 °C	加 圧 時 間, sec			
	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	1.5	10	1000
-2	30	22	14	6.5
-5	45	27	20	7
-10	60	35	30	9
-15	90	50	50	10

表 2.16 各種物質の
硬さ

	H, MPa	E, GPa
鉄	1500	210
銅	400	120
アルミニウム	170	70
チタン	50	50
鉛	40	16
インジウム	10	1

が加わった刃を氷による支持が不十分になって、選手が転倒することもあり、高速リンクにおける新たな問題となっている。インコースを回る選手はコーナーの手前から減速し、力を十分位発揮できない。この欠陥を克服するリンクが探究された。次世代高速リンクでは滑走するスケートによる自己バンク形成氷が目指され、コーナーで加速可能な氷も探究されている。

2.16 氷の屈折率

氷の底部 P 点から氷の内部へ進んだ光が R 点で空気中に出て、観測者 Q に達する場合、この光は P から Q への最短距離を進むのではなく、P から Q へ最短到達時間の径路を進む(図 2.28)。氷中や水中の光の速度 V は空気中での速度 c より遅い ($V < c$)。したがって、PQ を直線で結んだ径路より、氷の内部を進む距離を短くし、空気中を進む距離を長くした方がより早く Q に到達できる。しかし、氷の中を進む距離をあまりに短くしすぎると、全体としての径路が長くなりすぎて、到達時間も長くなる。結局、ある点 R で折れ曲がるときに、到達時間が極小(最小)となる。空気中の Q から氷の底の P 点に向かう場合も全く同一の径路をたどる。(上のような「光は最短時間で到達できる径路を選ぶ」というあたかも光に意志を持たせるような説明に疑問を懐く読者もいることであろう。)

氷の厚さを d_2 、空気層の厚さを d_1 、Q から氷に下ろした垂線の足を図のように O、O' とし、O'R=x、OP=Y とすると、

$$PR = [(Y - x)^2 + d_2^2]^{1/2} \quad RQ = (x^2 + d_1^2)^{1/2} \quad (2.61)$$

となるので、氷内の光の速度を V、空気層の光の速度を c とすると、P から Q への到達時間 t は

$$t = [(Y - x)^2 + d_2^2]^{1/2}/V + (x^2 + d_1^2)^{1/2}/c \quad (2.62)$$

と求まる。t が極小となる R (つまり x) は上の式を x で微分した値が 0 になる x である。

(上式には t が最小となる t_2 (つまり x_0) が存在し、その点より右にずれても、左にずれても到達時間は長くなるから)、 $x = x_0$ で t は極小 ($dt/dx = 0$) となる。図 2.29 に屈折点 x の位置と到達時間 t との関係を概念的に示

第 2 章 氷の物性

した。 dt/dx はこの曲線の接線であるから、 x_0 で $dt/dx = 0$ となることも直観的にわかる。)

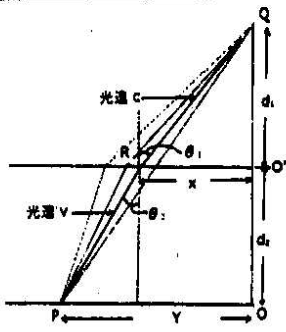


図 2.28 氷による光の屈折

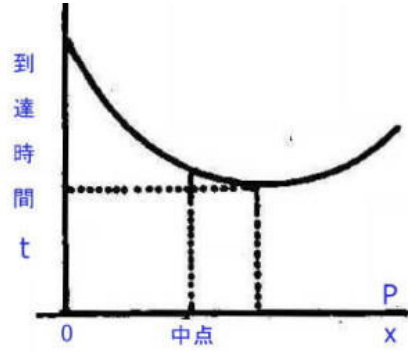


図 2.29 屈折点と到達時間の関係

$$Z_1 = (Y - x)^2 + d_2^2 \quad Z_2 = (x^2 + d_1^2) \quad (2.63)$$

とおくと、

$$t = Z_1^{1/2}/V + Z_2^{1/2}/c, \quad dZ_1/dx = 2(x - Y), \quad dZ_2/dx = 2x \quad (2.64)$$

$$\begin{aligned} dt/dx &= (dt/dZ_1)(dZ_1/dx) + (dt/dZ_2)(dZ_2/dx) \\ &= Z_1^{-1/2}(x - Y)/V + Z_2^{-1/2}x/c = 0 \end{aligned} \quad (2.65)$$

したがって、

$$c/V = (x/Z_2^{1/2}) / [(Y - x)/Z_1^{1/2}] \quad (2.66)$$

図 2.28 のように、入射角を θ_1 、屈折角を θ_2 (Q から出た光が氷中の P に達すると考え直す。) とすると、 $\sin \theta_1 = x/Z_1^{1/2}$ 、 $\sin \theta_2 = (Y - x)/Z_2^{1/2}$ の関係があるので、式 (2.66) は分子が $\sin \theta_1$ 、分母が $\sin \theta_2$ に等しくなっていることに気づく、したがって、屈折率 n は

$$n = \sin \theta_1 / \sin \theta_2 = c/V \quad (2.69)$$

となり、よく知られた $n = c/V$ という関係が導かれる。

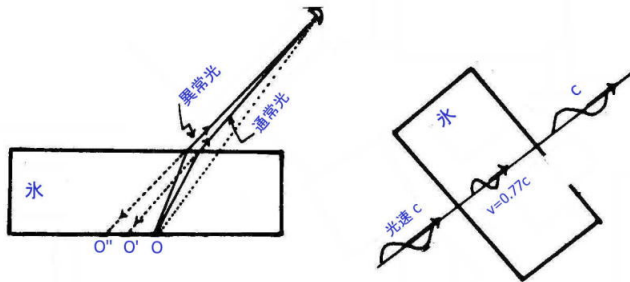


図 2.30 氷による光の複屈折

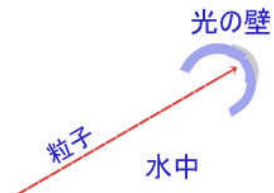


図 2.31 光より速い粒子

氷の中で光の速度は減速され、減速の度合いは氷の結晶の中を進む方位と光の波長によって異なる。氷の中で光は図 2.30 に示すように、通常光と異常光の二つに別れて進み、複屈折を生ずる。そのため単結晶の氷を通して見る像 O は O' および O'' の二重に見える。屈折率の値は通常光では結晶方位に関係なく一定であるが、異常光では結晶方位によって異なる。

屈折率は水 (20 °C) で 1.333、氷では 1.309 (異常光)、1.313 (異常光線の最大値) である。氷の中では進行する光の速度が遅くなるが、異常光の速度は通常光の速度よりさらに遅くなる。このような屈折した光が二つに別れて進む複屈折をする氷は正結晶 (異常光の速度が遅い場合を正結晶、逆に異常光が速い場合を負結晶) と呼ばれる。

光の衝撃波：「光より早い粒子」光の速度は不変でなく、液体や固体の内部では減速する。水中を進む光は 75 % の速度に減速する。これに対し、ニュートリノのような微粒子は真空中の光速と同じ速度で減速せず水中

第 2 章 氷の物性

を進む。光速度より粒子速度が速くなるから、粒子が水分子に衝突しながら光を発して進行する場合、粒子の前面に光の壁が形成される(超音速機による衝撃波に類似)。これは光の衝撃波である。岐阜県神岡鉱山の地表から1000mの地中に作られた大きなタンクの純水に飛来したニュートリノが衝突して発するかすかな光を光電子増倍管で検出している。

詳しくは 第 6 章 氷の光学的性質参照

2.17 氷の誘電率

水分子は 10 個の電子と 10 個の陽子を含んでおり、分子全体としては電氣的に中性であるが、マイナス電荷をもつ電子の重心とプラス電荷をもつ陽子の重心位置が異なるために電気双極子をもつ。このため氷は誘電体となる。水の中に荷電粒子をおくと、粒子間に働く静電的な力 F は著しく弱くなる。+電荷の周りには水分子の一極(酸素原子側)が配向して、電荷を中和するからである。真空中で電荷の間に働く力 F_0 と液体や固体など媒体の中で電荷の間に働く力 F との比が誘電率 ϵ である。真空の誘電率 ϵ_0 は $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ であり、

$$\epsilon = F_0 / F > 1 \quad (2.68)$$

氷の内部では電荷の間に働く力は真空中の 80 分の 1 に減少する。誘電率 ϵ は 80 になる。

水中では Na^+ と Cl^- のイオン間の電氣的引力が 80 分の 1 に弱められるから、塩(NaCl)を水に投入すると溶けて Na 原子と Cl 原子がバラバラになる。これも各イオンの周りに水分子が配向して電氣的に中性に近付けるからである。

低周波における水の誘電率は 80、氷の誘電率は 100 である。誘電率は周波数や温度によって変わる。周波数を変えていくと誘電率が急激に変わる領域が現れ、これを誘電分散と呼んでいる。0.1MHz 異常では水の誘電率は変わらないのに、氷の誘電率が 3 程度に小さくなる。この差が積雪の含水率の決定や雪を覆う水膜の厚さの決定などに利用される。

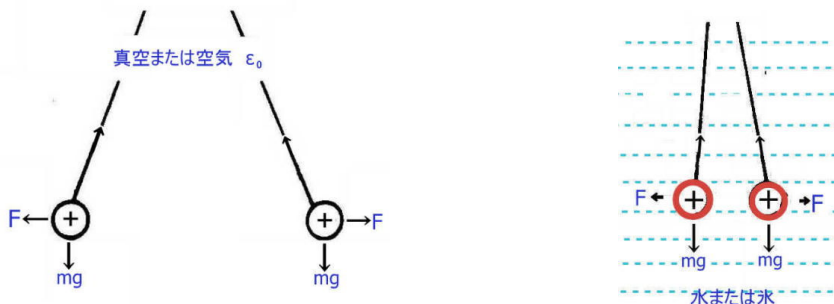


図 2.32 誘電率

第一章で水分子は双極子をもつことを示した。電場に反応して双極子の向きも変わるが、ある速さ以上で電場を変えると双極子がもはや追従できなくなる領域が現れる（これは水分子の回転頻度を知る有効な手がかりともなる）。その境界のところでは部分的な追従が起こるので、分散が現れるのである。

氷に電場を加えると、双極子である水分子の一部が電場の方向にそろう。この分極が落ち着くまでの時間は低温になるほど長くなる。液体窒素温度 (-190°C) では 10^{11} sec にもなる。氷の中に不純物を入れて欠陥を作ると分極の時間が短くなる。氷に KOH を加えると、反応時間が 10^9 分の 1 に短くなる。

2.18 氷の電気伝導率

氷は絶縁体とも半導体とも呼ばれる。一般の感覚では氷は電気を通さない(絶縁体)が、詳しく調べるとごくわずかに電気が流れる。氷の内部には電気を運ぶ役目をする自由電子はないが、水素原子核

第 2 章 氷の物性

である陽子(proton)はプラスの電荷をもっていて、陽子の移動によって電気の流れが生ずるとされている。陽子は酸素原子と酸素原子の結合線上にあるが、水素原子核が衣である電子雲を脱ぎ捨てて、陽子単独で移動する。陽子が氷の端にある電極に辿り着いたとき、陽子は金属電極の内部には動けない。電気の授受を行うためには電極内の電子を奪って、陽子は元の姿である水素原子に戻る以外に方法がないであろう。

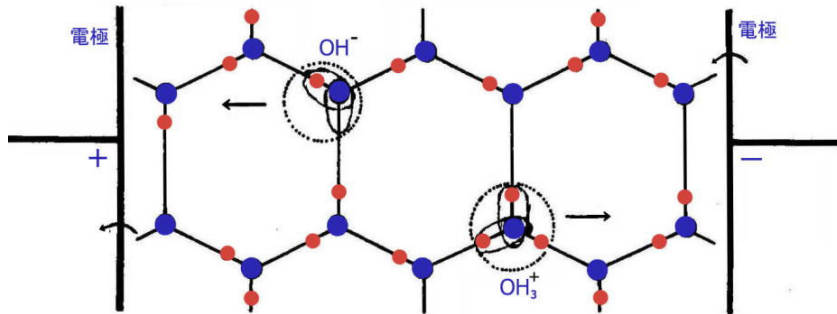


図 2.33 氷の中のイオン

氷の内部を移動するイオンの場合はどうなるのであろうか？ OH^- イオンは水素原子核が脱いでいった電子雲を一個余分にもっている。このイオンは氷の中を移動してプラス電極に吸い寄せられ、電極板に電子を与えて中性になる。 OH_3^+ イオンは電子雲を持たない水素原子核（陽子）が一個余分に加わっていて、マイナス電極に吸い寄せられる。電極から電子を一個奪って中性となり、見かけ上プラス電荷が電極に流れていったのと同じ効果を生ずる。

イオンが電極部で中性に変わってしまえば、永続的な電気が流れそうにない。電流が持続するためには、氷の内部で消失したイオンを補う新たなイオンの発生がなければならない。氷の内部で水素原子核は激しく位置を変えており、不足するイオンを補うことになる。

氷の電気伝導は電荷が内部で発生し、定常的な電流を作り出すという特異な伝導になっていることが注目される。電極部で水素ガスを効果的に吸収する捕集蓄積ができれば、そこで得られた水素は未来社会のエネルギー源として貢献することになるかもしれない。

断面積 A 、長さ l の物体に電圧 V を加えたとき流れる電流の大きさを I とすると、

$$I = \sigma (V/l) A \quad (2.69)$$

であり、比例定数 σ が電気伝導度（導電率）である。

$$\sigma = (I/V) (l/A) = (1/R) (l/A) \quad (2.70)$$

となり、 R は抵抗であり、 σ のデメンションは $\text{S} / \text{m} (= \Omega^{-1} \text{m}^{-1})$ となる。

比抵抗を κ とすると、 $R = \kappa (l/A)$ なので、 $\kappa = R(A/l) = \sigma^{-1}$ となる。比抵抗 κ のデメンションは $\text{m/S} (= \Omega \cdot \text{m})$ となる。

蒸留水の比抵抗は $2.3 \times 10^5 \text{ m/S}$

淡水で比抵抗は $30 \sim 300 \text{ m/S}$

海水で比抵抗は $0.2 \sim 0.5 \text{ m/S}$

詳しくは 第 7 章 氷の電気的性質参照

2.19 補足

1) 重水水溶液の氷点

重水 D_2O の氷点は 3.8°C 、 HDO の氷点は 1.9°C である。氷点は固体の氷側と液体の水溶液側の影響を受けて決まるはずであるが、主に水溶液側の影響を受ける。そのことは海水の氷点を考えると理解できる。海水は純水部分と純氷の内部に液胞となって取り込まれるブラインと呼ばれる塩分の濃縮

第 2 章 水の物性

された部分から構成される。ここでは純粋の水が海水や高塩分の液胞と共存(平衡)している。塩分濃度が高くなると氷点下がるが、固体部分は依然として純水である。つまり、氷点下液体の塩分濃度によって決められている。

重水水溶液の場合、固体の水に重水分子が取り込まれるのが海水と異なる点である。各種の重水濃度の水溶液の氷点測定結果は図 2.34 となり、氷点は重水濃度に比例する結果となった。水溶液側の組成が氷点を決めると考えれば理解しやすい。しかし、氷の構造に着目すると奇妙なことに気づく。

2) 重水水溶液氷の構造

氷点に関与するのは氷の表面の分子構造である。重水 100%つまり D_2O 氷は D の位置に不確定さはあるが、氷の構造の H が D に置き換わったものとして理解できる。同様に HDO 氷についても氷の構造で水分子の2つの水素のうちの一方が D に置き換わったものとして理解できる。しかし、 D_2O が 90%, 80%, 60%といった氷を描くのは難しい。同様に HDO 100%の水は D の位置に任意性があるが、HDO 氷を想像することはできる。しかし、HDO が 10 %, 1 %となると氷の表面構造を描くのは難しい。1 %の場合、表面の 99%は H_2O の分子が表面にあって、0 °C より高いプラスの温度で水溶液と接し、しかも水溶液と平衡しているということになる。

局所的にみれば H_2O 氷がプラスの温度の液体と共存していることになり、その氷部分は局所的に過熱状態にあるともいえる。

重水 D_2O を水に注ぐと分子間の水素結合により重水分子はただちに HDO 分子に変わる。一般に水に異物を溶かすとモル氷点降下を生ずるのであるが、 D_2O を溶かせば逆に水の氷点は上昇する。重水水溶液に純氷の氷塊を落とすと氷塊の表面に重水水溶液氷が成長し、プラスの温度で存在を続ける。これは重水水溶液氷をまとった純氷の「天ぷら」であり、この純氷はプラスの温度で存在する。ここでは従来の論法とは異なる手法に基づく過熱氷の実現が考えられる。従来、温度計測が難しいとされていた氷の過熱も熱電対やサーミスターなど温度センサーを重水氷で被覆すれば氷の過熱温度の計測が可能になるであろう。

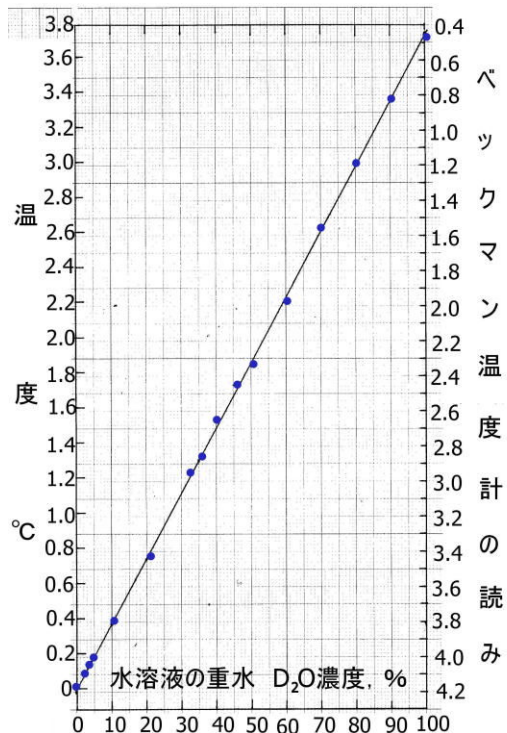


図 2.34 重水水溶液の氷点

温度とは何か

氷雪学の分野では温度が重要なファクターになっている。温度は気体なら気体分子の運動の速さによって変わる。温度が高くなれば分子の運動速度が速くなる。液体の温度も分子の運動速度に関係している。固体では原子や分子は格子点に固定されていて、気体のように自由に飛び回ることはいできない。固体では格子点の周りの分子振動が温度によって変わる。温度が高くなれば各分子・原子の振動振幅が増す。その様子を下図に示す。

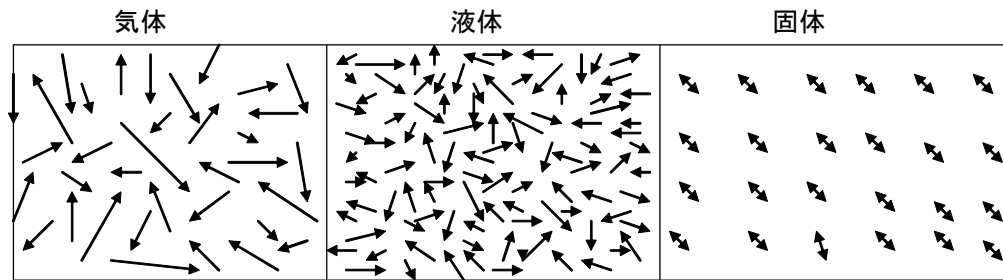
同じ温度でも水素のような軽い分子は高速で飛び、水蒸気、窒素や酸素のような重い分子は速度が遅い。分子の質量を m 、平均速度を v 、絶対温度を T 、ボルツマン定数を k とすると

$$kT = (1/2)mv^2$$

の関係がある。

第 2 章 氷の物性

ある気体分子や液体分子に着目すると、温度が変わらなくても分子の速度は速くなったり、遅くなったり変化し、一定しない。頻繁な分子同士の衝突により加速したり減速したり方向を変えたり変化する。水面や



氷面が空気と接している界面には空気の構成要素である N_2 分子や O_2 分子が猛烈な割合で衝突している。水面より空気の温度が低ければ衝突後跳ね返る分子の速度は加速されており空気が暖められる。一方、加速に相当するエネルギーが水面から失われ、水や氷は冷える。ちょうど空気と水や氷の温度が等しくなったとき衝突によるエネルギーのやりとりの収支がゼロとなる（この場合でも加速する分子、減速する分子が混在している）。

2.20 その他の氷の物性

水蒸気分子	O-H 0.0958nm	結合角 $\angle \text{HOH} = 104^\circ$
氷の格子定数	$a = 0.451\text{nm}$, $c = 0.7352\text{nm}$, 結合間隔 O-H \cdots O 0.276nm	
三重点	$+0.01^\circ\text{C}$, 610Pa (水, 氷, 水蒸気の界面の圧力と温度が等しい)	
水の同位体の氷点	$\text{D}_2\text{O} +3.8^\circ\text{C}$ $\text{HDO} +1.9^\circ\text{C}$ $\text{T}_2\text{O} +4.45^\circ\text{C}$ $\text{HTO} +2.23^\circ\text{C}$	
	(注: D_2O 水溶液の氷点は D_2O 濃度に正比例する。水溶液中では D_2O の一部は HDO に変わる。 D_2O 濃度 50%では全ての分子が HDO に変わる。)	
蒸発熱	水 H_2O 45.05 kJ/mol (0°C) 40.66 kJ/mol (100°C) 2503 kJ/kg (0°C) 重水 D_2O 41.66kJ/mol (沸点)	
気化熱	氷 H_2O 2834.5 kJ/kg	
氷の融解熱 L	H_2O 333.6 kJ/kg (6.0kJ/mole), D_2O 320kJ/kg (6.4kJ/mole)	
	(注: 単位質量当たりで比較すると H_2O 氷の融解熱が大きい, 単位モル当たり, つまり分子の結合エネルギーで比較すると D_2O の方が大きい)	
氷の熱伝導率 λ	2.32 W/mK (-10°C)	
水の熱伝導率 k	0.623 W/(m \cdot K) (20°C)	
氷の温度拡散係数 κ	$\kappa = k/c\rho$ $10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$	
氷の比熱 c	2195 J/kgK (-10°C)	
氷の密度 ρ	917.4 kg/m 3 (-10°C)	
水の最大密度温度	3.98°C (H_2O), 11.2°C (D_2O), 13.4°C (T_2O)	
水の最大密度	999.973kg/m 3	
飽和水蒸気圧	0°C の水と氷 611Pa, 10°C の水 1227Pa, -10°C の氷 260Pa, 水 286Pa	
水蒸気の比熱 c_p	1.94 (100°C) J/(g \cdot K)	
熱伝導度 (水)	0.623J/(m \cdot K) (20°C)	
体積膨張率 (水)	$0.207 \times 10^{-3}/\text{K}$ (20°C)	
粘性率 η	1.79×10^{-3} Pa \cdot s(水, 0°C) 1.02×10^{-3} Pa \cdot s (水, 20°C) 10^3 GPa \cdot s(氷 0°C), 120GPa \cdot s(氷, -10°C)	

第 2 章 氷の物性

水の表面張力	$7.275 \times 10^{-2} \text{ N/m (20 } ^\circ\text{C)}$
屈折率 $n_D^{20} = c/v$	1.310 (氷, 通常光), 1.311 (氷, 異常光), 1.33 (水, 20 °C)
誘電率 ϵ	低周波誘電率 80.36 (水, 20 °C) 100 (氷) 高周波誘電率 3.2 (氷, 電波) 1.72 (氷, 光)
磁化率	18 °C で (水) $0.72 \times 10^{-6} \text{ emu}$ 氷 $0.699 \times 10^{-6} \text{ emu (120} \sim 0 \text{ } ^\circ\text{C)}$
水の臨界温度	374.2 °C, 臨界圧 218 気圧
比抵抗	水 : $2.3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$
H ₂ O の生成熱	251 kJ/mol (=13.5 kJ/g)
分子氷点降下	1.859 °C/(mol/l)
分子沸点上昇	0.52 °C/(mol/l)
双極子モーメント	気体 $1.85 \times 10^{-18} \text{ esu (cgs 静電単位)}$ (1.85 debye)
氷中音速	3000 m/s
水中音速 20 °C で	1483 m/s
氷のイオン濃度	$8 \times 10^7 / \text{mm}^3$
氷の残余エントロピー	3.44 J/mol·K
クラジウス・クラペイロンの係数	$-7.4 \times 10^{-8} \text{ K/Pa}$ (静水圧)
双極子モーメント	$1.85 \times 10^{-18} \text{ esu (18 } ^\circ\text{C)}$
水素結合の振動数	10^{14} s^{-1}
体積弾性率	10 GPa (圧縮率の逆数である)
圧縮率	0.46 GPa^{-1} (水, 0 °C)
ヤング率	9 GPa (-5 °C)
剛性率	3.5 GPa (-5 °C)
純氷のイオン濃度	$8 \times 10^7 \text{ 個/mm}^3$
空孔濃度	$n_v/N = 3 \times 10^{-10}$, 10^{10} 個/mm^3 (-10 °C)
配向欠陥 (D, L) の濃度	それぞれ $7 \times 10^{12} \text{ 個/mm}^3$ (-10 °C)
核磁気モーメント	水素原子 ${}_1\text{H}^1 = 1/2$ ${}_1\text{H}^2 (=D) = 1$ 単位は $h/2\pi$ 酸素原子 ${}_8\text{O}^{16} = 0$ ${}_8\text{O}^{17} = 5/2$ $\mu_p = 1.4 \times 10^{-26} \text{ J/T}$
氷の自己拡散係数	0 °C で $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ -20 °C で $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
水の自己拡散係数	5 °C で $1.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
トリチウムの半減期	12.33 年 (= $3.89 \times 10^8 \text{ s}$)
アボガドロ数 N	$6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$
ボルツマン定数 k	$1.6 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
気体定数 R	8.31 J/(mol·K)
ステファン・ボルツマン定数 σ	$5.67 \times 10^{-8} \text{ W/(m}^2\text{K}^4)$
プランク定数 h	$6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
熱の仕事当量 J	4.186 J/cal

第 3 章 氷 の 力 学 的 性 質

氷は固体であり、力を加えると縮み、力を取り除くと復元する。力の小さい範囲では、力と縮みに比例関係があり、氷が弾性をもつことを示すものである。もっと直接的な弾性の証拠は氷の板面での氷球の跳ね返り、地吹雪における雪粒子の跳躍運動、氷の棒のたわみ振動などであろう。しかし、氷に加える力を大きくしていったとき、力を取り除いても、もはや変形が完全には復元せず、永久変形が残るようになる。スケートリンクの滑走痕は永久変形（塑性変形）である。氷河の流れも塑性変形による。氷河では氷の粘性係数が液体（水）に比べ桁違いに大きいために、塑性変形や底面での滑りを伴いながら流動している。たとえば、多くの氷河は年間数 10m ～数 100m という非常にゆっくりした速度で流れている。

力が大きく、力を加える速さが早すぎれば、ガラスが壊れるのと同じように氷は脆性破壊する。これに対して、徐々に力が加わって、徐々に破壊が進行する場合を延性破壊という。構造材料として氷を扱う場合は、氷がどれだけの力に耐えられるか、強さが問題となる。氷の強さは力の加わる様式によって、圧縮強さ、引っ張り強さ、せん断強さ、曲げ強さに区別される。氷がねじれる場合にはねじりの角度に比例する力（トルク、偶力）が要り、力を緩めると氷の変形は元に戻る。この復元は氷の剛性によるものである。下端におもりのついた針金のねじれ振動のように、氷の棒も剛性によってねじり振動を起こす。しかし、その振動は長く続かず、最大振幅は時間の経過とともに小さくなって、やがて停止する。これは氷の内部に何らかの原因で振動のエネルギーが吸収されていく（少しずつエネルギーが消失していく）内部摩擦があるためである。

氷の力学的性質に関係したものとしては、上に挙げた氷の弾性・粘性、流動、レオロジー模型、圧縮・引っ張り・せん断の各強さ、硬さ、付着、反発、摩擦、転がり摩擦、内部摩擦等がある。

氷の粘弾性論（粘弾性模型）と転位論は氷の力学的特性を理解する助けとなる。

3.1 氷の粘弾性模型(Visco-elastic model of ice)

氷は固体であってバネやゴムのように弾性を持っている。地吹雪の際、雪粒子が雪面に衝突して跳ね返るのは氷の弾性による。一方、氷は氷河や氷床の流動、建物の軒先から垂れ下がる屋根雪に見られるように塑性（粘性）の性質も持っている。結局、氷は固体の特徴である弾性の性質と液体の特徴である粘性の性質の両方を持っていることになる。このような物体を粘弾性体といい、氷は典型的な粘弾性体である。ただし、ここで注意したいのは、液体の粘性は分子間の運動量交換として理解されるが、氷の粘性は本質的には塑性で説明される点である。氷の粘性や粘性率は粘弾性模型上に現れる架空のものと考えられる点である。

粘弾性模型は氷や雪の力学的挙動の直観的理解の助けとなる。粘弾性模型では弾性はバネ E で代表され、粘性（塑性）はダッシュポット η （緩衝器）で代表される。バネは力を加えれば伸び、力を

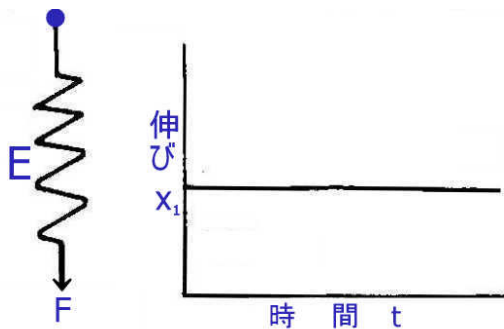


図 3.1 バネ（完全弾性体）

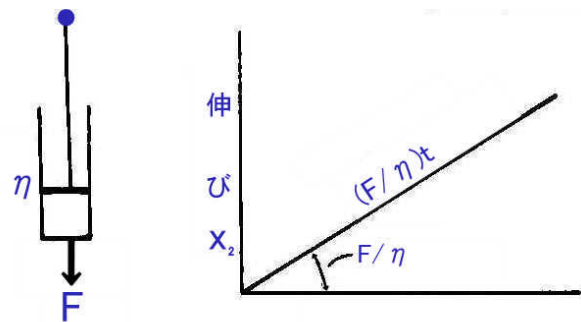


図 3.2 ダッシュポット（完全塑性体）

取り除くと元に戻る。ダッシュポットは力を加えている間中、力の大きさに比例した速さで伸び縮みを続け、力を加えている限りいつまでも伸び縮みを続ける。

氷の巨視的変形特性は図 3.12 のような 4 要素模型で表されるのであるが、この粘弾性模型を構成する各要素についてまず説明しよう。

バネは図 3.1 のように、単位面積あたりに加えられる力、つまり、応力 σ に比例する歪み ϵ を瞬時に達成して、それ以上伸びも縮みもしない。E をヤング率 (単位 Pa) として、

$$\sigma = E\epsilon, \quad \epsilon = \sigma/E \quad (3.1)$$

である。

ダッシュポットの歪み ϵ は図 3.2 のように時間 t に比例して大きくなる。

$$\sigma = \eta (d\epsilon/dt), \quad \epsilon = (\sigma/\eta)t \quad (3.2)$$

であり、 η はダッシュポットの粘性率 (単位 Pa·s) である。

図 3.3 のようにバネとダッシュポットを直列につないだ模型はマックスウェル要素と言われる。この場合、応力が加わると瞬間的な歪み σ/E とその後の時間 t に比例する歪み $(\sigma/\eta)t$ が加わる。全体の歪み ϵ はそれらの和となり、

$$\epsilon = (\sigma/E) + (\sigma/\eta)t \quad (3.3)$$

で表される。

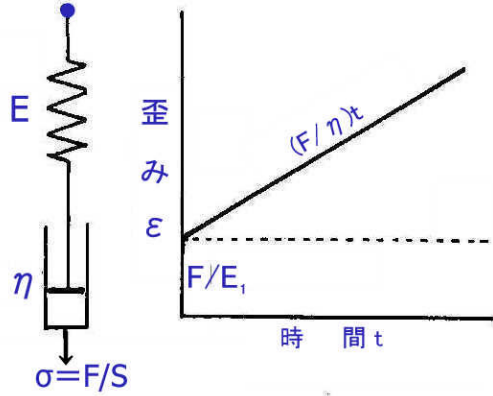


図 3.3 マックスウェル(Maxwell)要素

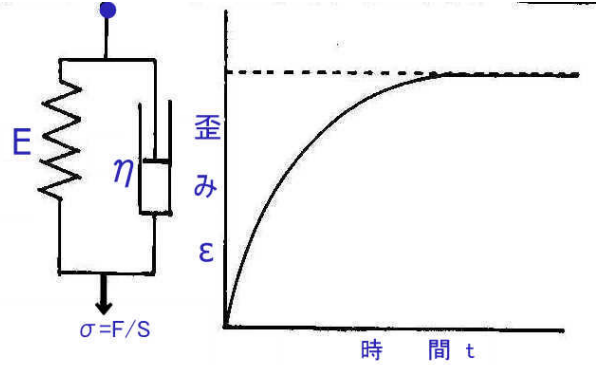


図 3.4 フォークト(Voigt)要素

図 3.4 のようにバネとダッシュポットを並列につないだフォークト要素では、加えられた応力 σ に反応してヤング率 E のバネが伸びようとしても、ダッシュポット η が邪魔をして即座には伸びれない。一方、バネ E が伸びるにつれダッシュポット η の分担する力が小さくなって、時間と共にダッシュポットの伸びの歪み速度 $d\epsilon/dt$ が抑制される。バネに加わる応力を σ_1 、ダッシュポットに加わる応力を σ_2 とすると、

$$\sigma_1 = E\epsilon, \quad \sigma_2 = \eta d\epsilon/dt, \quad \sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (3.4)$$

$$\sigma = E\epsilon + \eta d\epsilon/dt = \text{一定} \quad \text{より} \quad \eta d\epsilon/dt = \sigma - E\epsilon \quad (3.5)$$

式(3.5)の解を求めよう。

式(3.5)を t と ϵ に変数分離された式に整理すると (左辺に t だけを含む項、右辺に ϵ だけを含む項をまとめる)、

$$dt/\eta = d\epsilon/(\sigma - E\epsilon) \quad (3.6)$$

となる。ここで、両辺を積分しても、等式が成り立つことに注目して解く。

左辺を積分すると

$$(1/\eta) \int dt = t/\eta + c \quad c \text{ は積分定数} \quad (3.7)$$

次に、式(3.6)の右辺の分母を Y とおいて、Y の両辺を微分すると、

$$Y = \sigma - E\epsilon, \quad dY = -E d\epsilon, \quad d\epsilon = -dY/E \quad (3.8)$$

となるので、式(3.6)の右辺の積分は

$$\int [d\varepsilon/(\sigma - E\varepsilon)] = -(1/E) \int dY/Y = -(1/E) \ln Y = -(1/E) \ln(\sigma - E\varepsilon) \quad (3.9)$$

式(3.7)=(3.9)において、積分定数 c を決定するために、初期条件： $t=0$ で $\varepsilon=0$ を代入すると、

$$c = -(1/E) \ln \sigma \quad t/\eta = -(1/E) \ln(\sigma - E\varepsilon) + (1/E) \ln \sigma \quad (3.10)$$

と決定される。

式(3.10)を整理して、

$$-(E/\eta)t = \ln[1 - (E/\sigma)\varepsilon] \quad \text{となるから} \quad \exp[-(E/\eta)t] = 1 - (E/\sigma)\varepsilon \quad (3.11)$$

$$\varepsilon = (\sigma/E) \{1 - \exp[-(E/\eta)t]\} = \varepsilon_0 [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (3.12)$$

が導かれる。 σ/E は最終歪み（バネの伸び歪み）であるから、上式で $\sigma/E = \varepsilon_0$ とした。

ε_0 は $t = \infty$ のときの歪みであり、バネ E に応力 σ を加えたときの歪み σ/E に等しい。 $\eta/E = \tau$ とおくと、 $t = \tau$ のとき、歪みが ε_0 の $1/e$ になることから、 τ を遅延時間(retardation time)という。

τ は粘性係数の大きいものほど長くなる。氷の遅延時間は

5 ～ 10 分である。

(注：フォークト要素ではバネの長さとダッシュポットの長さは常に等しいと仮定されている。そのような条件で外力を分担して担うことに、疑問を抱くかもしれない。この疑問は右図のように多数のバネと多数のダッシュポットが並列に組み込まれていると考えれば、同じ長さの伸びになることを納得できるであろう。

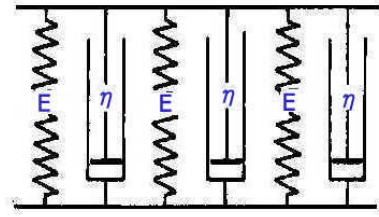


図 3.5 バネとダッシュポット

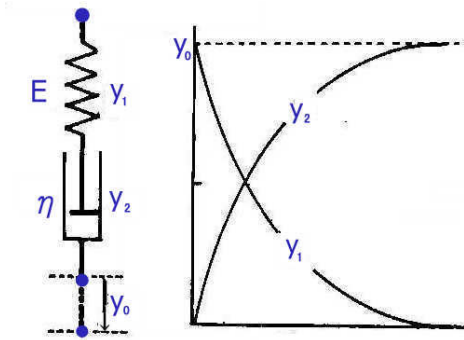


図 3.6 一定歪みを与えられたマックスウェル要素

マックスウェル要素に瞬間的歪み ε_0 を与え、以後、その値を維持したとしよう。このとき、バネ E は瞬間的に ε_0 歪んだ後、フォークト要素 η が徐々に歪む分 ε_2 だけバネは回復することになる（図 3.4）。バネとダッシュポットに加わる応力は等しいので、

$$E\varepsilon_1 = \eta \, d\varepsilon_2/dt \quad (3.13)$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad \text{なので} \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_0 - \varepsilon_2 \quad (3.14)$$

この関係を上式に代入して解くと、

$$(E/\eta)t = -\ln(\varepsilon_0 - \varepsilon_2) + C \quad (3.15)$$

初期条件 $t = 0$ で $\varepsilon_2 = 0$ から

$$C = \ln \varepsilon_0 \quad (3.16)$$

したがって、

$$\varepsilon_0/(\varepsilon_0 - \varepsilon_2) = \exp[(E/\eta)t] \quad (3.17)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 \exp[-(E/\eta)t] \quad (3.18)$$

$$\tau = \eta/E \quad (3.19)$$

$t = \tau$ で歪みが ε_0/e (e は自然対数の底で $e=2.3$) に減少する。 τ を応力緩和時間という。

マックスウェル要素に次の周期的に変動する歪み $\varepsilon(t)$ を加えたときの応力 σ の変化を求めよう。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \quad (3.20)$$

ここで、 i は虚数 $i^2 = -1$ である。

周期的変動歪みは $\varepsilon = \varepsilon_0 \cos \omega t$ とすべきであるが、虚数 i を導入して、 $\varepsilon = \varepsilon_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t) = \varepsilon_0 \exp(i\omega t)$ とおいた。 $\varepsilon_0 \exp(i\omega t)$ の実数部分が周期的に変動する歪みを与える。なぜ、このような煩雑な表示をするのか、疑問を抱く読者が多いことであろう。しかし、以下に示される虚数部に含まれる物理的意味を知れば、この表示法の利点を認めるであろう。横軸を実数軸、縦軸を虚数軸として表す。周期 T は $T = 2\pi/\omega$ となる。]

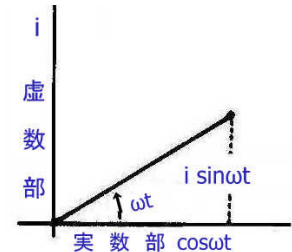


図 3.7 $\exp(i\omega t)$

$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon$ および式(3.3)の関係があるので、

$$d\varepsilon/dt = (1/E)d\sigma/dt + \sigma/n = (1/E)[d\sigma/dt + (E/n)\sigma] \quad (3.21)$$

である。左辺に式(3.20)を代入すると,

$$i\omega \epsilon_0 \exp(i\omega t) = (1/E)[d\sigma/dt + (E/\eta)\sigma] \quad (3.22)$$

上の方程式は σ と t の項に変数分離が出来ない。一見したところ、解を求めるのが難しそうに思われる。しかし、

$$\sigma = A \exp(i\omega t) \quad (3.23)$$

が解になることに気づけば、簡単に解くことが出来る。

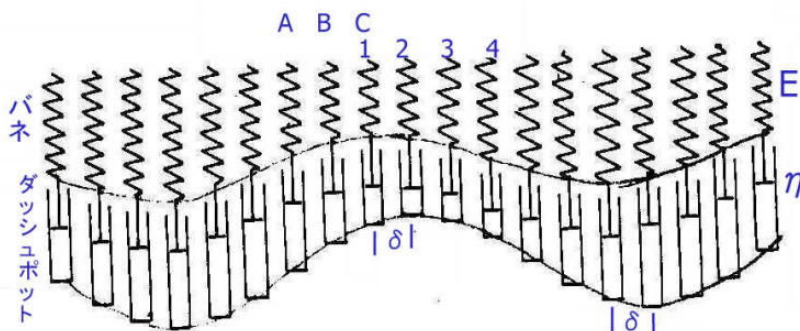


図 3.8 マックスウェル要素に強制的に周期的歪み変化を与えたときのバネとダッシュポットの反応

バネの歪みが応力に等しい。ダッシュポットがバネの反応にブレーキをかけるため、歪みの最大に達する前に応力が最大に達する。図の 1,2,3,4 の間の歪みの変化は A,B,C の変化に比べて小さい。1 から 3 の間は全体としては縮み、圧力の状態にあるにも拘わらず、ダッシュポットの縮みがまさるため、2 から 3 の間でバネが伸びている。そのため、2 で応力が極大となっている。歪みは 3 で極大となる。

σ を式(3.22)に代入し，整理すると，

$$i\omega\epsilon_0 = (1/E)[i\omega + (E/\eta)]A \quad \text{つまり,} \quad A = i\omega\epsilon_0 E/[i\omega + (E/\eta)] \quad (3.24)$$

$$\sigma = \varepsilon_0 E [i\omega / (i\omega + (E/\eta))] \exp(i\omega t) = \varepsilon_0 E [i\omega \tau / (1 + i\omega \tau)] \exp(i\omega t) \quad (3.25)$$

$$\text{ただし, } \tau = \eta/E \quad (3.26)$$

ヤング率の定義に従って

$$Y^* = \sigma/\varepsilon \quad (3.27)$$

とおけば、

$$Y^* = E[i\omega\tau/(1 + i\omega\tau)] \quad (3.28)$$

となる。 $i^2=-1$ なので、分子・分母に $1-i\omega\tau$ をかけて、実数部と虚数部を分離すると

$$\begin{aligned} Y^* &= E[i\omega\tau(1 - i\omega\tau)/(1 + \omega^2\tau^2)] \\ &= E(\omega^2\tau^2 + i\omega\tau)/(1 + \omega^2\tau^2) \end{aligned} \quad (3.29)$$

を得る。 Y^* は複素ヤング率と呼ばれる。

$$Y^* = Y' + Y''j \quad (3.30)$$

とおくと、実数部分 Y' は動的ヤング率、虚数部分 Y'' は動的損失に等しい。

$$\text{動的ヤング率 } Y' = E[\omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2)] \quad (3.31)$$

$$\text{動的損失} \quad Y'' = E[\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)] \quad (3.32)$$

$$\sigma = \varepsilon_0 E[(\omega^2 \tau^2 + i\omega\tau)/(1 + \omega^2 \tau^2)] \exp(i\omega t) \quad (3.33)$$

$$= \varepsilon_0 E \exp[i(\omega t + \delta)] \quad \text{ただし, } \tan \delta = 1/\omega\tau \quad (3.34)$$

と書くことが出来る。

1) $\omega \rightarrow 0$, つまり, 極めてゆっくりした周期の変動歪みが加えられる場合

パネは伸び縮みせず、ダッシュポットだけが伸び縮みする。発生する応力も 0 に近い。エネルギーの損失はない。

2) $\omega \rightarrow \infty$, つまり, 極めて速い周期的変動歪みが加えられる場合

ダッシュポットは伸び縮みせず、バネだけが伸び縮みする。発生する応力は加えられる歪みに比例する。弾

性体として振る舞うので、エネルギーの損失はない。

3) $\omega \sim E/\eta$ のとき

この場合は、上の 1)と 2)の中間に当たり、周期的変動歪みに対して、バネとダッシュポットの両方が反応する。その様子が図 3.8 に示されている。伸び歪みに対して、バネは伸びるがダッシュポットがバネの伸びを抑制し続ける。歪みが最大値を過ぎた直後も、バネは引っ張り状態にあるから、ダッシュポットは伸び続け、バネは縮む。歪みが 0 に戻ったとき、バネは収縮状態になっている。結局、応力の最大は歪みが最大になる前に現れる。全体の歪みが縮みになると、バネも縮み続ける。圧縮状態にある間、ダッシュポットは圧力が加わり、収縮を続ける。そのため、歪みが収縮の最大値に達する前にバネの収縮量の最大が現れる。このように周期的歪み変動に先行して応力が変動する。

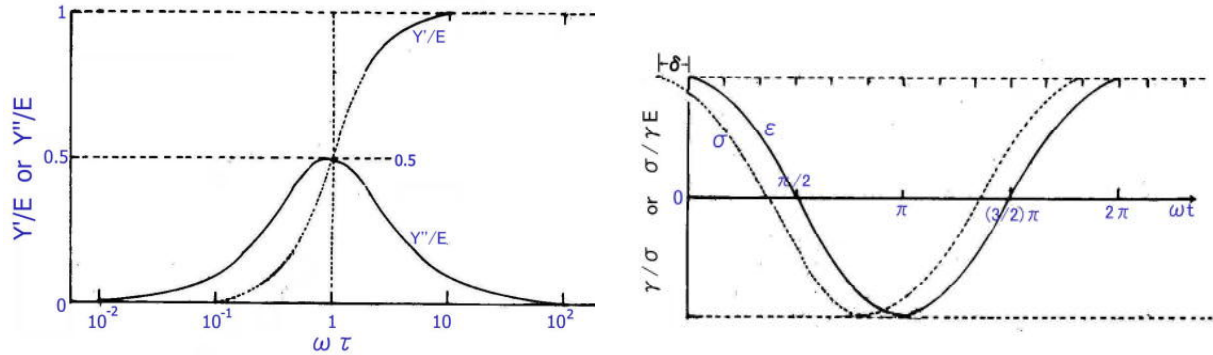


図 3.9 マックスウェル要素 左：動的ヤング率 Y' と動的損失 Y'' 右：歪み ϵ の周期的変化に対する応力 σ の追従（位相の遅れ δ ）

$$\begin{aligned} \text{式(3.34)は} [\exp[i(\omega t + \delta)] &= \cos(\omega t + \delta) + i \sin(\omega t + \delta) \\ &= (\cos\delta \cos\omega t - \sin\delta \sin\omega t) + i(\sin\delta \cos\omega t + \cos\delta \sin\omega t) \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\text{式(3.29)は} (A + iB)(\cos\omega t + i\sin\omega t) = (A \cos\omega t - B \sin\omega t) + i(B \cos\omega t + A \sin\omega t) \quad (3.36)$$

(3.29)式と(3.36)式を見比べて、 A 、 B と δ の関係を次のように、

$$A = \cos\delta, \quad B = \sin\delta$$

おくと、(3.25)=(3.33)となり、両式は一致する。

[式(3.34)から $A = \omega^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2)$, $B = \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$ なので、 $\tan \delta = B/A = 1/\omega \tau$ となる。]

フォークト要素に周期的に変動する応力 $\sigma(t)$ を与えた場合の歪 $\epsilon(t)$ の変化を求めよう。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (3.37)$$

歪み $\epsilon(t)$ を求めるには式(3.37)を式(3.5)に代入して

$$\sigma_0 \exp(i\omega t) = E\epsilon + \eta \, d\epsilon/dt \quad (3.38)$$

をえる。この式も変数分離できないが、式(3.22)の解と同様に、次のようにおいて解こう。

$$\epsilon = A \exp(i\omega t) \quad (3.39)$$

ϵ を(3.39)式に代入しよう。両辺に $\exp(i\omega t)$ が現れるので、これを除いて整理すると、

$$\sigma_0 = E A + i \eta A \omega \quad \text{つまり、} \quad A = \sigma_0 / [E(1 + i \eta \omega / E)] \quad (3.40)$$

したがって、 ϵ は

$$\epsilon = (\sigma_0 / E) [1 / (1 + i \omega \lambda)] \exp(i\omega t) \quad \lambda = \eta / E \quad (3.41)$$

が得られる。

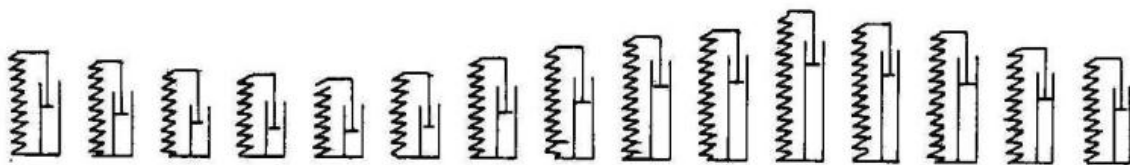


図 3.10 フォークト要素に周期的変動応力を加えたときのバネとダッシュポットの反応

$J^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)/\sigma^*(\omega)$ とおこう。分子に(3.42)式，分母に(3.38)式を代入して，

$$J^*(\omega) = (1/E)[1/(1 + i\omega\lambda)] = J'(\omega) - iJ''(\omega) \quad (3.42)$$

$$J'(\omega) = (1/E)[1/(1 + \omega^2\lambda^2)] \quad (3.43)$$

$$J''(\omega) = (1/E)[\omega\lambda/(1 + \omega^2\lambda^2)] \quad (3.44)$$

$$\varepsilon(t) = [J'(\omega) - iJ''(\omega)]\sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (3.45)$$

$$= |J| \sigma_0 \exp[i(\omega t - \delta)] \quad (3.46)$$

式(3.41)と式(3.46)は同じである。

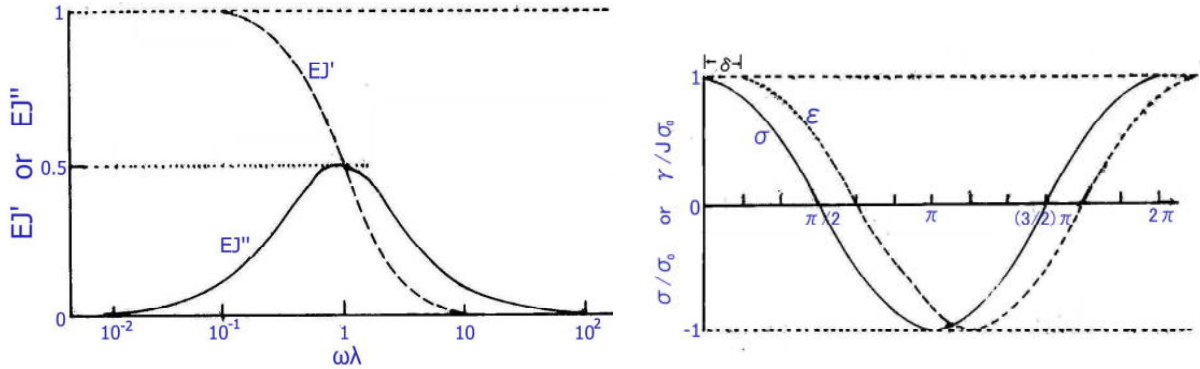


図 3.11 フォークト要素 左： EJ' と EJ'' ，右：周期的変動応力 σ に対する歪み ε の変化

1) $\omega \rightarrow 0$ ，つまり，極めて遅く周期変動する応力が加えられる場合

この場合，フォークト要素はバネの伸縮に追従して伸縮するが，変化が遅いので応力を分担しない。応力は全てバネが分担するから，弾性的に振る舞う。

2) $\omega \rightarrow \infty$ ，つまり，極めて速い周期的変動応力が加えられる場合

この場合，フォークト要素が応力の全てを分担し，バネには殆ど応力が加わらない。事実上，フォークト要素もバネも伸縮しない。

3) $\omega \sim E/\eta$ の場合

これは上の 1)，2) の中間に当たり，バネとダッシュポットが応力を分担し合う。バネは応力に直ちに反応しようとするが，ダッシュポットがあるため時間遅れを伴って反応する。引っ張りの応力が加えられると，バネとダッシュポットが伸びる。ダッシュポットは分担する応力が 0 になるように伸びていくので，たとえ，一定応力が加えられても，時間が経過するにつれダッシュポットが伸び，バネも伸びていく。

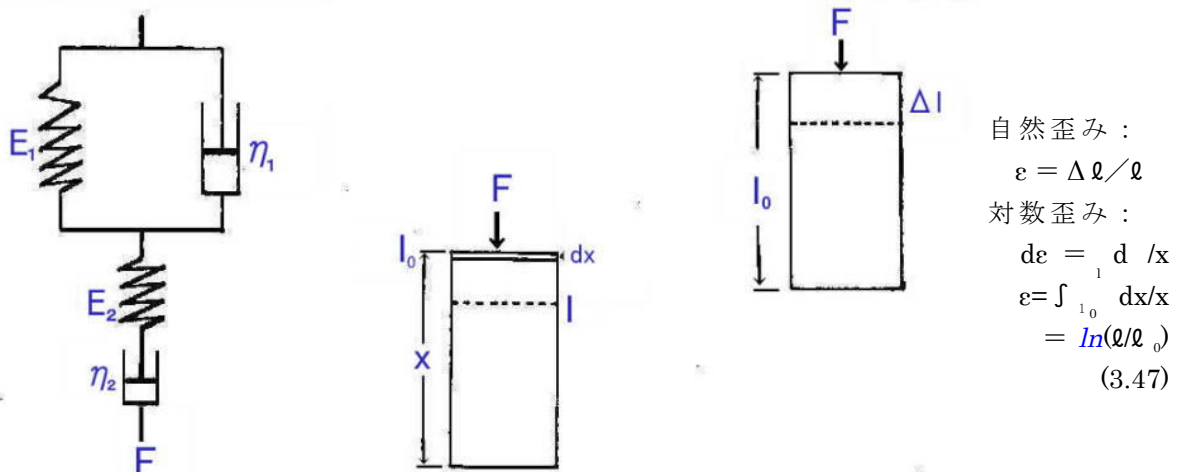


図 3.12 4 要素模型

伸びはバネの長さによって変わるから，長さによって変わらない歪み（単位長さのバネの伸び）に置き換えて以下の話を進めよう。

図 3.12 の 4 要素模型では全体の歪み ε はバネ E_1 の歪み ε_1 、ダッシュポット η_1 の歪み ε_2 、フック要素の歪み ε_3 の和となるので、次のようになる。

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (3.48)$$

$$= (\sigma/E_1) + (\sigma/\eta_1)t + (\sigma/E_2)[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (3.49)$$

$$\tau = \eta_2/E_2 \quad (\text{弾性遅延時間}) \quad (3.50)$$

$t = \tau$ のとき指数項が $1/e$ となり、弾性歪みの遅れの目安となる。 τ は弾性遅延時間と呼ばれる。

歪み速度 $d\varepsilon/dt$ は上の式を微分して

$$\begin{aligned} d\varepsilon/dt &= (\sigma/\eta_1) + (\sigma/E_2) (1/\tau) \exp(-t/\tau) \\ &= (\sigma/\eta_1) [1 - (\eta_1/\eta_2) \exp(-t/\tau)] \end{aligned} \quad (3.51)$$

で表される。

補足 A ダッシュポットの構造と粘性の変化の機構について

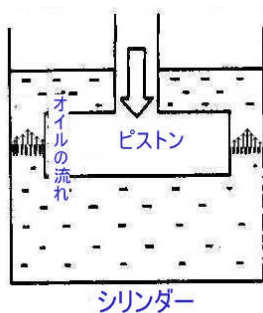


図 3.13 ダッシュポットの粘性

ダッシュポットには粘性（粘性率 η ）の高い油が入っている。油はシリンダーとピストンの隙間を出入りする。この出入りの際にピストン側壁とシリンダーの狭い通過面で流速勾配に比例する粘性抵抗が発生する。隙間が大きければ粘性抵抗は小さく、隙間が狭ければ粘性抵抗は大きくなる。つまり、粘弾性模型でダッシュポットの粘性率が変わることは、必ずしも油の粘性が変わることを意味するものではない。たとえば、上皿天秤で迅速な質量計測を可能にするため、古くは油壺ダンパーが用いられた。ピストンの代わりに開口度を調整できる円盤がついており、油の出入りする隙間を調整して使用された。

本文では粘弾性模型の粘性率は氷や雪の粘性率と見なすべきでないと述べた。その理由は氷を油に置き換えて考えると、氷が奇妙な流動をすることになってしまうからである。氷の変形機構はダッシュポットの動作機構に当てはめようがない。

以上のような本質的な機構の違いがあるため、粘弾性模型については適用上の注意点とした理由である。

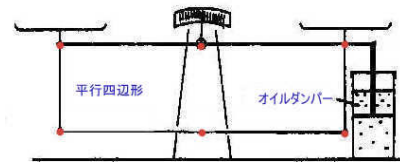


図 3.14 上皿天秤のオイルダンパー

粘弾性模型の粘性率の解釈について

氷や積雪の力学的性質を説明するのに、四要素模型が好んで引用される。四要素模型に使われる粘性率に関しては注意が必要である。物理で扱う流体の粘性率（粘性係数）には明確な定義がある。粘弾性模型でも同じ用語が用いられることから、流体の粘性と混同される恐れがあるので注意してほしい。

流体の粘性率（粘性係数）とは速度勾配のある流れにおいて流れの速い層が遅い層を引きずり、遅い層は速い層を減速させる働きをする。速度勾配を dV/dx とすると層の単位面積に働く力 σ は $\sigma = \eta (dV/dx)$ の関係があり、速度勾配に比例する。その係数が粘性率と定義されている。分子論的には水分子が流れ方向の並進運動の他に流れ方向に無関係な分子運動があり、この分子運動によって速い層と遅い層の間に分子の入れ替わりが盛んに行われている。この移動は流れ方向の運動量の移動でもある。粘性は運動量交換で説明される。

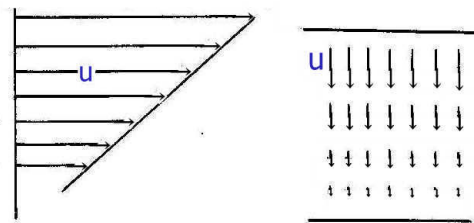


図 3.15 液体の流れ

積雪の圧縮

ところで、氷や積雪の柱を圧縮したり、引っ張ったりする場合、上の流体のような速度勾配は現れない。粘弾性模型では粘性率 η' という誠に紛らわしい用語が使われ、 $\sigma = \eta' \dot{\varepsilon}$ ($\dot{\varepsilon}$ は歪み速度) で定義されている。 σ は応力 (Pa) である。このように流体の粘性 η とは本質的に異なる η' を粘性係数と混同すべきではない。以上の説明から、積雪の分野でよく使われる「圧縮粘

性係数」という用語も、粘性の分子論的説明が難しく、解釈と用語の使用に注意を要する。積雪柱に力（圧力）を加えると、力（圧力）に比例して縮むことは否定できない。しかし、この場合の比例係数は圧縮粘性係数と名づけるよりは、「圧縮抵抗係数」と称するのがより適切なのであろう。

3.2 氷の塑性変形、氷のクリープ

氷の柱に一定の荷重を加え続けると、氷の柱は時間とともに縮んでいく。粘弾性模型でのフォークト要素のダッシュポットに当たる部分によるものである。氷の縮む速さは荷重が大きいほど早く、温度が高いほど早い。単位長さ当たりの縮む速度は歪み速度と呼ばれ、応力と温度の関数になる。

歪みを時間軸に対してプロットすると、始め弾性変形があり、次いで塑性変形が続く。歪みが徐々に遅くなる一次クリープ(primary creep)、歪み速度が一定で経過する定常歪みの領域（二次クリープ secondary creep、単にクリープ）、歪みが加速的に増加する三次クリープなどが続く。

氷の弾性部分を除いた縮みは塑性変形によるものであり、転位の運動に起因する。塑性変形は氷の底面(0001)に生ずる底面すべりがもっとも顕著である。(0001)面以外の非底面滑りに対して氷は大変硬い（変形しにくい）性質を示す。

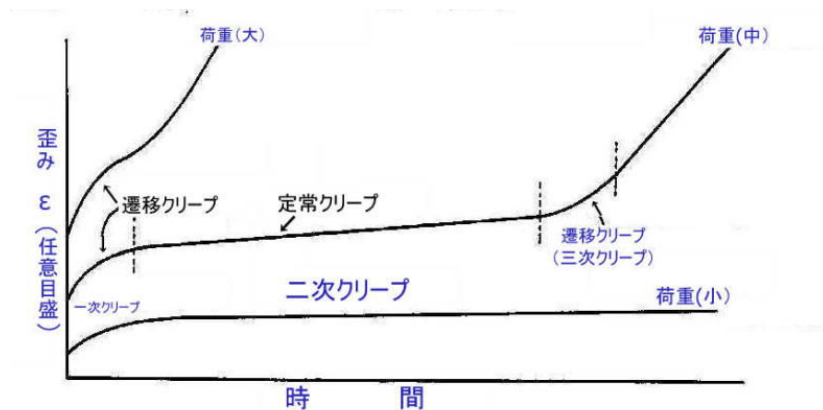


図 3.16 氷のクリープ曲線

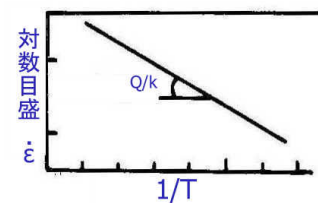


図 3.17 活性化エネルギー
歪み速度 $\dot{\epsilon}$ と $1/T$

異なる温度 T について、氷の定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}$ を測定し、 $\ln \dot{\epsilon}$ を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットすると、図 3.17 のように負の傾き $-Q/k$ の直線が得られる。

(1) 単結晶氷の底面すべりによる変形の場合、応力を τ 、クリープの活性化エネルギーを Q 、 k をボルツマン定数、 T を絶対温度として、

歪み速度 $d\epsilon/dt$ に

$$d\epsilon/dt = A\tau^m \exp(-Q/kT) \quad (3.52)$$

$$m = 1.5 \sim 1.6, \quad Q = 66 \text{ kJ/mol}$$

の関係が得られている。

(2) 多結晶氷の場合は

一軸圧縮試験(Glen, 1955)によると、歪み速度 $d\epsilon/dt$ は

$$d\epsilon/dt = B\sigma^n \exp(-Q/kT) \quad (3.53)$$

で表された。

Q はクリープの活性化エネルギーで、指数 n は $3 \sim 4$ であった。

より広い $0.1 \sim 1 \text{ MPa}$ の応力範囲では、平均すると指数は $n =$

3.2、活性化エネルギーは $Q = 133 \text{ kJ/mol}$ であった。

小さい応力で n は 1 に近づき、大きい応力で n は 5 に近づく。

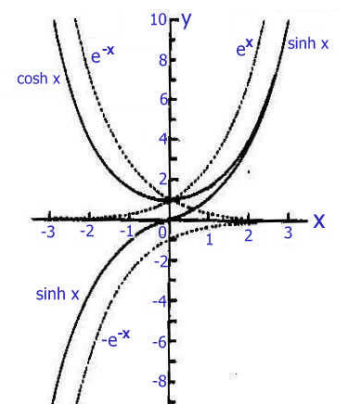


図 3.18 $\sinh x$ と $\cosh x$
および e^x と e^{-x}

Barnes et al(1971)は 0.1 ～ 10MPa という広い応力範囲で測定して、より一般的な次の関係式を導いている。

$$d\varepsilon/dt = A'(\sinh \alpha\sigma)^n \exp(-Q/kT) \quad (3.54)$$

注： $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ $\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$

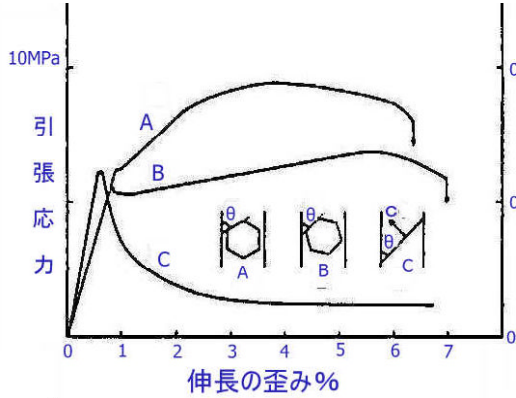


図 3.19 単結晶氷の定速度圧縮

A, Bは左目盛, Cは右目盛 (東 晃)

一定速度で氷試料を引っ張っていった場合の応力と歪みの関係が図 3.19 に示されている。

単結晶氷の応力・歪み曲線は顕著な異方性を示すことが知られている。図 3.19 は東 晃らが得た結果である。氷の底面が引っ張り軸の方向に平行な場合 (A, B) には非常に大きな引っ張り応力を加える必要がある。しかし、底面が引っ張り軸に 45 度傾いた場合 (C) では、非常に小さな引っ張り応力で変形する。氷に変形を生じさせる結晶内部のすべり面が底面 (0001) になっているため、引っ張りの外力を加えたとき、すべり面と最大剪断応力の面が一致し、変形がしやすくなる。

東 晃の著書「寒地工学基礎論」(古今書院) より

氷の粘性係数 η は融点近くで、 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。これは岩石やマンツルの粘性係数の 10^{10} 倍も小さい。このため、氷を用いることがマンツルや岩石の流動の模型実験などに有効であると考えられている。

たとえば、スカンジナビア半島の隆起は、密度を ρ 、重力加速度を g として、

$$\eta = (1/2 \pi) \rho g \tau L$$

η が 10^{10} 倍小さいことは、大きさ L を 10^{-6} 倍に縮めても、緩和時間 τ を 10^{-4} 倍にした時間スケールで実験できることになる。それでも、スカンジナビア半島隆起の模型実験は 1m 程度の大きさの氷板を用いて、半年くらいの緩和時間で行うことができると東は記している。

3.3 氷の定速度圧縮・引っ張り試験

クリープ試験では氷に一定の荷重を加えて変位や歪み速度が調べられたが、一軸圧縮・引っ張り試験では氷が一定の速度で圧縮または引き伸ばされ、変形過程での歪みと応力の関係が調べられる。

図 3.19 は氷単結晶試験片を、その基底面 (c 軸に垂直な面) が試験片の長軸と 45° の角度をなす

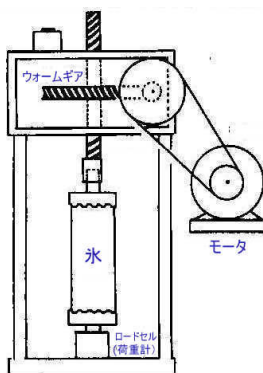


図 3.20 氷の定速度引っ張り試験

ように切り出して行った実験結果である。このような試験片の切り方をした場合は底面(0001)において著しいすべりが起こって結晶は容易に変形し、 10^3 Pa 程度の降伏応力を持ち、かつ著しい応力降下がおこる。歪み速度が大きいほど降伏応力は大きくなる。歪み速度 $\dot{\varepsilon}$ の応力 τ に対する依存性を示すと、

$$d\varepsilon/dt = K_1 \tau^m \exp(-Q/RT) \quad (3.55)$$

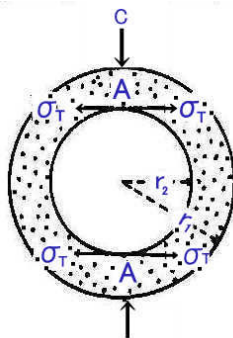
R:気体定数, t:時間, T:温度, $m = 1.53$,

活性化エネルギーは $Q = 66.8 \text{ KJ/mol}$ であった。

3.4 氷の圧縮、引っ張り、せん断、曲げの各強度

氷の破壊強さは試験方法、力の加え方によって異なった値となるのが普通である。

水平に置かれた氷の円筒に上下方向から力を加えると、円筒内壁の上端と下端の A, A' に最大張力 σ_T が表れる。



ただし、

$$\sigma_T = k \frac{c}{\pi r_2 l} \quad (3.56)$$

l : 円筒の長さ

k : 応力集中係数, 7.1

$r_1/r_2 = 6$

c : 力 である。

図 3.21 引っ張り破壊

表 3.1 氷の強さ, MPa

引っ張り強さ	1.5
圧縮強さ	3.5
せん断強さ	0.7
曲げ強さ	1.7

3.5 氷のブリネル硬さ

鋼球 (Indenter) を一定荷重 W で一定時間 t だけ氷に押し付けたとき、氷の面に残される窪みの表面積で荷重を割った値 H は氷の表面が受けた平均圧力を示す。この圧力をブリネル硬さ H という。荷重を W , 鋼球の直径を D , 圧痕の直径を d とすると、ブリネル硬さ H は

$$H = 2W / \{ \pi D [D - (D^2 - d^2)^{1/2}] \} \quad (3.57)$$

となる。ここで、 d は押し込み時間 t によって異なるので、硬度の値の表示には押し込み時間を明記することが大事である。氷の場合、硬さ H の値は圧子の直径 D によっても異なるから、引用すべき硬さの値に注意が必要となる。

氷のブリネル硬さの値は測定に使用する圧子の大きさによって変わる。小さい圧子による測定値は大きく、大きい圧子による測定値は小さい値となるようである。

Butkovich(CRREL)の測定によると、圧子の直径 6.4mm, 押し込み時間 1 秒の場合、 -5°C でのブリネル硬さは 50MPa, -10°C で 100MPa, -20°C で 150MPa であった。硬さは氷の結晶面によって異なり、低温度では、氷の底面(0001)の硬さは柱面(10 $\bar{1}$ 0)の硬さより大きかった。図 3.22 は直径 30mm の大きい圧子を用いた Barnes らの測定結果であり、 -10°C で 70MPa(=7kgf/mm 2)となっている。これは表 3.2 の同温における 108MPa および 127MPa に比べるとわずか 55 % ~ 65 % に過ぎない。

図 3.22 の 10^{-4} 秒という極端に短い荷重時間はどのようにして得られたのか疑問を抱く読者も多いことであろう。このような超短時間の接触は鋼球を水平板に衝突させて実現されたものである。直径

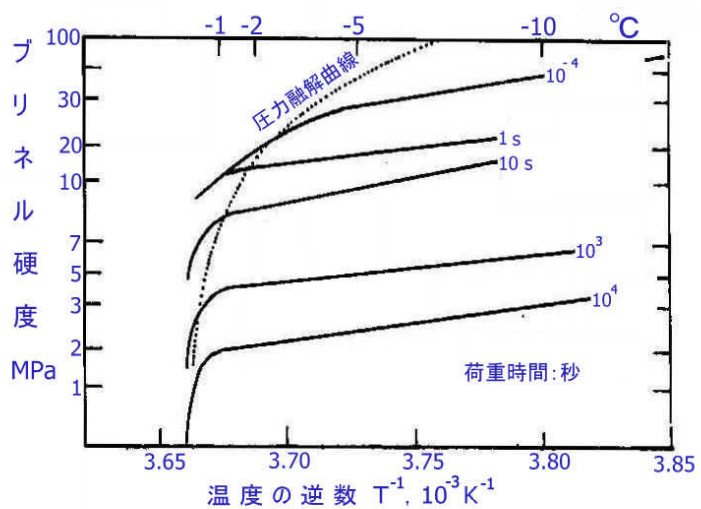


図 3.22 氷のブリネル硬さ(Barnes et al.1971)

表 3.2 微小硬度 $W=9\text{gf}$

温度, $^\circ\text{C}$	H/c	HW/c
-5.5	74	71
-10.8	108	127
-15.5	255	286
-19	454	468
-26.5	455	483
-30	575	554
-40	726	643
-48	823	730
単位 MPa(=0.1kgf/mm 2)		

30mm もある鋼球を氷に衝突させると氷が壊れてしまうから、この極く短時間接触は、この場合に限り、小さな鋼球を氷面に衝突させて得られた。

3.6 氷の転位模型

結晶の強度や塑性変形についてのミクロな解釈は転位論によって与えられる。結晶中には転位と呼ばれる線状の格子欠陥が存在していて、応力が加えられたとき、転位の運動が塑性変形を引き起こすというのである。また、その運動を抑える原子間のポテンシャルや不純物の作用が変形に影響する。マクロな変形(歪み ϵ) 速度 $\dot{\epsilon}$ とミクロな転位の運動とを結びつける基本的な関係はオロワン(Orowan)の考えた

$$d\epsilon/dt = nbv \quad (3.58)$$

という式で示される。ここで $d\epsilon/dt(=\dot{\epsilon})$ は結晶全体のせん断歪み速度、 n は結晶中を運動する転位の密度、 b は転位のバーガース・ベクトル、 v は運動転位速度である。氷の転位は 1965 年 Hayes and Webb により X 線回折顕微鏡法で直接観察された。

結晶中のすべり面に沿って転位が運動し、それが結晶の表面に出るとそこに 1 原子間距離の段差が生じる。次々と転位がやってくると段差が多数集ってせん断ひずみを生ずることを表している。

図 3.23 には完全結晶と途中まで余分な結晶面が一枚挿入された結晶の各断面が示されている。 ℓ は転位線で紙面に直角である。転位線のまわりの格子点に沿って、図に太線で示したバーガース・サーキットを時計周りに作る。S から格子点で 4, 4, 4, 3 の移動を行わせると、元の位置 F に戻る(S と F は一致する)。これを完全結晶の上で 4, 4, 4, 3 の移動を行わせると、ギャップができる。ギャップを埋める方向のベクトル b をバーガース・ベクトルといい、この図の場合 b と転位線 ℓ は直交する。このような結晶欠陥を刃状転位という。

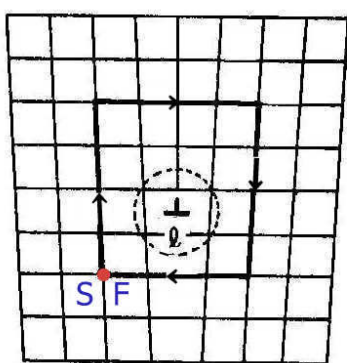


図 3.23 刃状転位

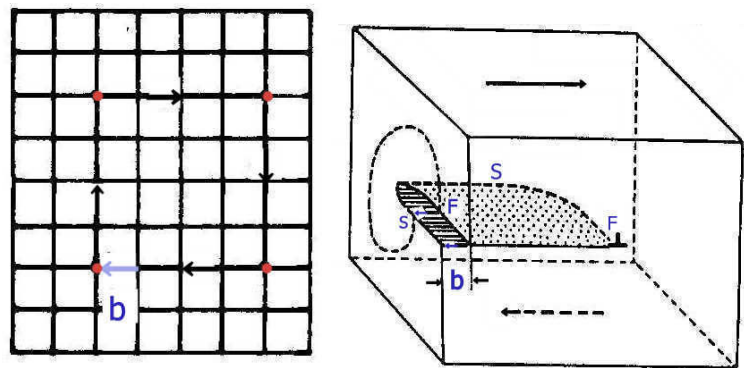


図 3.24 らせん転位

図 3.24 のような場合には、結晶の一部で亀裂を生じ、その境目でずれを生じる。このような結晶の欠陥をらせん転位という。

刃状転位の運動速度はらせん転位の 100 倍くらい速い。

$$v = c \tau \quad -18^\circ\text{C} \text{ で } c = 4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad v : \text{m/s} \quad \tau : \text{Pa} \quad (3.59)$$

刃状転位では転位が抜けてしまうと完全結晶になってしまい、連続した変形ができなくなるという問題が生ずる。そこで、塑性変形が継続するためには、転位の増殖が必要となる。結晶中に動けないところ(格子点)があつて、そこで転位が増殖する。

図 3.25 は刃状転位の移動過程の図である。図は結晶のある垂直断面の分子または原子の配置であり、上面に剪断力が加えられている。結晶の中央、上部に余分な結晶面が一枚挿入された形になっている。小さい●印のついた分子は左右と上および前後の分子と結合線を持っているが、下方の分子との結合線がない。次の瞬間、(b)左隣の●印の分子で下方の×印の結合線が切れる。さらに、次の図 c

では●分子と○分子が結合している。次いで、◎分子と下方の分子との結合線が切れ、▲分子と結合し(d)，転位線が左端に移動していく。f, g は刃状転位を立体的に見た図である。このような転位線の移動が色々な深さで発生することにより、 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ のように結晶の巨視的な変形がおこる。

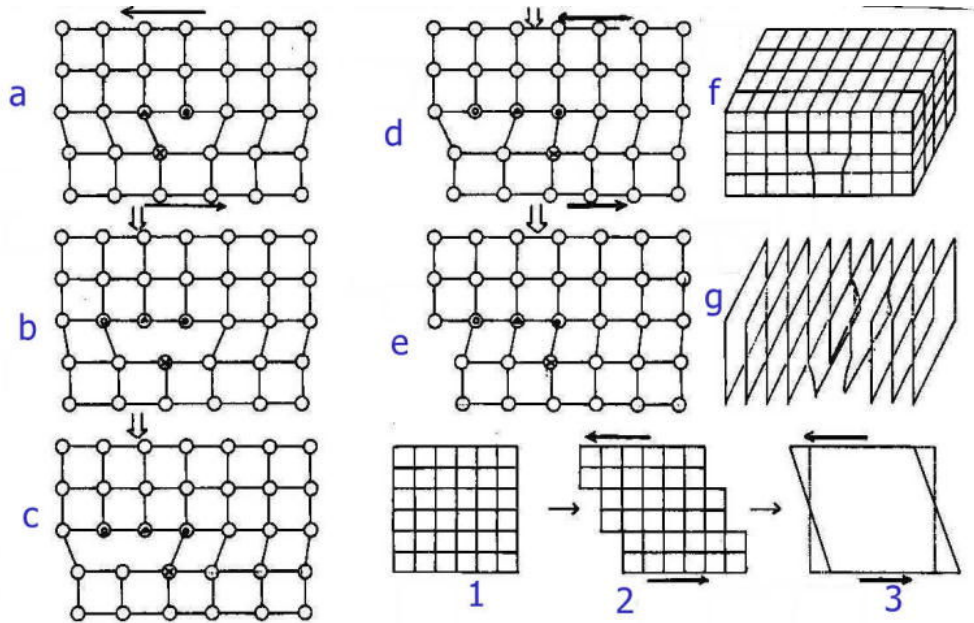


図 3.25 剪断力を受けたとき、刃状転位による結晶の変形過程

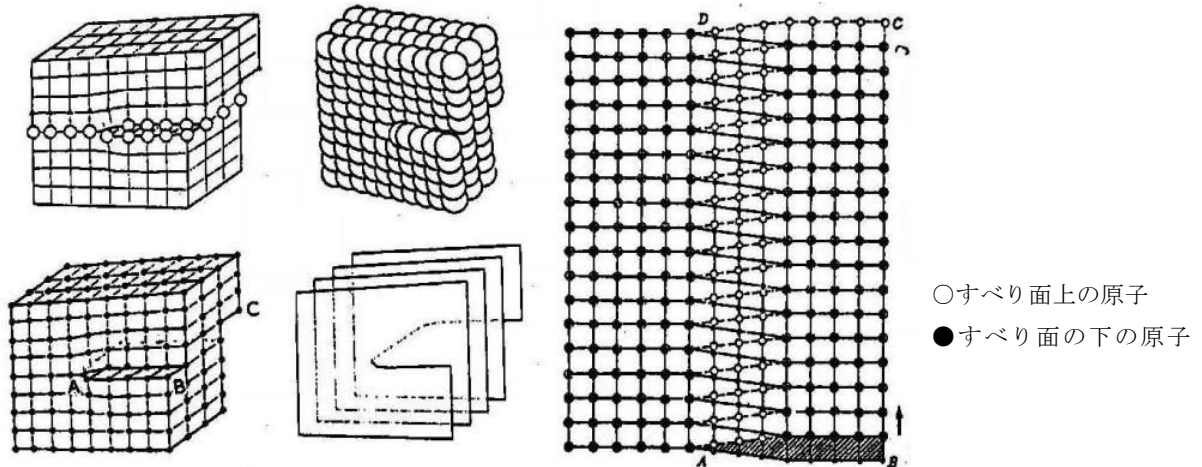


図 3.26 ら回転位

3.7 氷の変形機構図

氷の変形を担うものとしては転位の運動のほかに空孔の拡散，再結晶化，その他がある。応力と温度によって主たる変形機構を分類した変形機構図を図 3.27 に示す。

歪み速度 10^{-3} s^{-1} 以上の変形速度では氷多結晶は容易に破壊する。

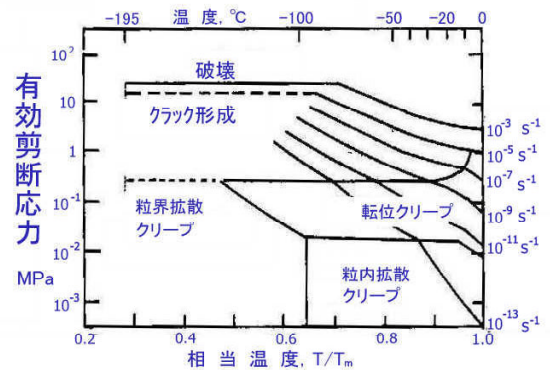


図 3.27 氷の変形機構図

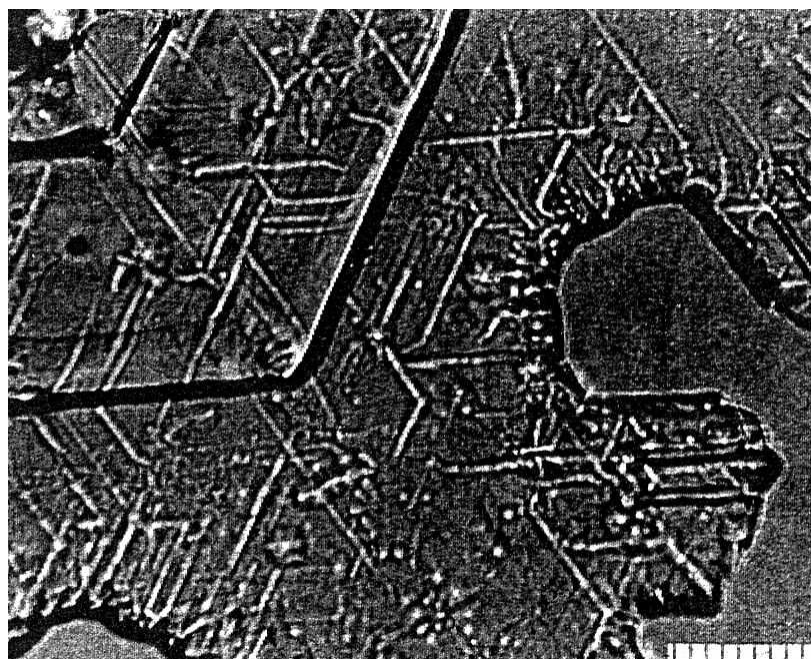


図 3.28 雪結晶表面にできた転位チャネル (黒岩大助提供)

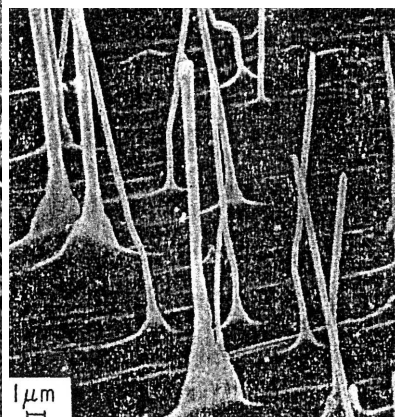


図 3.29 レプリカ液に溶けた転位孔
(Sinha, J. Glaciology, Vol.21, 385 より転載)

図 3.28 は雪結晶の表面に 5%程度の濃いレプリカ液（二塩化エチレンに少量のホルムバールの粉末を溶かしたもの）を塗ってから長時間後のものである。二塩化エチレンはゆっくりと蒸発してゆくが、その間に二塩化エチレンが転位の露頭を溶かしそこをレプリカ液が埋める。転位の露頭が動いている場合には図のように移動路が白い線状の溝（転位チャネル）を作る。図 3.29 は転位の露頭が動かない場合で、二塩化エチレンが露頭を融かし深い毛髪状の溝を作る。溝にはフォルムバールが詰まった状態になるので、氷表面を昇華させるなどしてレプリカ膜を傷をつけないように注意して剥がすと写真のような毛髪状に突き出ているのが認められる。

3.8 氷の内部摩擦

氷の棒を振って振動させると、空気による摩擦がない場合でも、時間の経過とともに振幅が小さくなり、棒の振動が減衰し、ついには停止する。これは氷の棒の内部に振動のエネルギー（歪みのエネルギー）を吸収する機構、つまり、内部摩擦があることを意味する。内部摩擦の大きさは低周波振動の場合や高周波振動など振動数や温度によって異なる。内部摩擦の原因には結晶粒界の滑り、結晶内の D, L 欠陥などの格子欠陥の運動、不純物またはそれらの相互作用、その他がある。

表 3.3 氷の内部摩擦測定法

分 類	周波数領域	測 定 法
低周波	～ 1Hz	振り振動
中間周波	0.2 ～ 80kHz	振り縦振動，横振動
高周波	1 ～ 180MHz	超音波パルス法

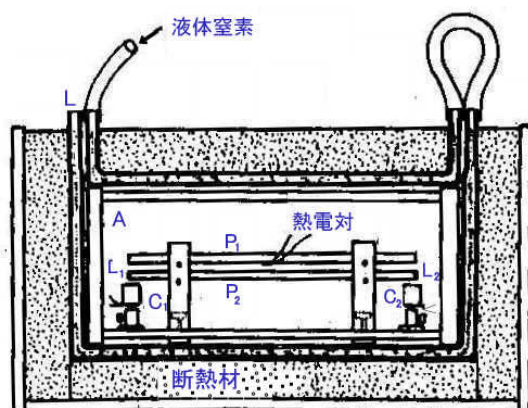


図 3.28 内部摩擦測定装置 (黒岩大助)

内部摩擦のうちでは中間周波領域が最も良く調べられている。黒岩大助ら（1954,1959）は二本の糸で支えた氷の棒に振動を与えた（図 3.28）。氷の棒の両端下端面に薄い鉄片が凍着されている。図 3.28 の右側のコイル C_2 に交流電流を流すと、右側の鉄片が周期的に吸い寄せられ氷の棒は振動をはじめる。糸の部分をも節とするたわみ振動となるように、電磁石で加える振動数を変えていくと棒の振動が共振するところが現れる。左側のコイル C_1 は受振コイルで共振状態（氷試料の固有振動数と一致したところ）でこのコイルに流れる電流が最大となるから、 L_1 の振幅が最大となるように C_2 に流す周波数を調整する。固有振動数を f とすると、氷のヤング率 E は式(3.60)で与えられる。

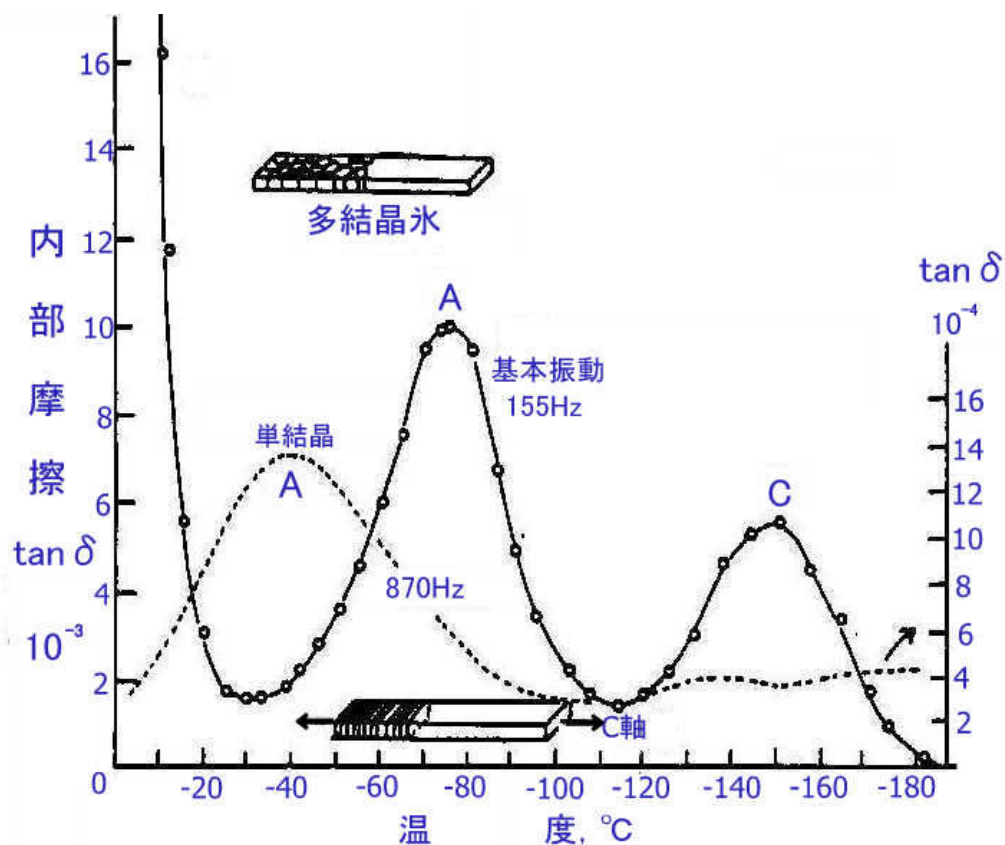


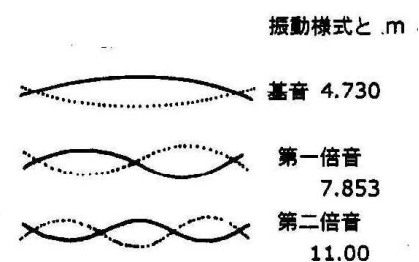
図 3.29 氷の内部摩擦の温度依存性（黒岩・山地，低温科学，1959）
実線（多結晶氷）は左側目盛，破線（単結晶氷）は右側目盛

$$E = (48 \pi^2 \ell^4 \rho / m^4 a^2) f^2 \quad (3.60)$$

m は振動の様式（図 3.29 右図）で決まる定数で基音 4.73，第一倍音 7.75，第二倍音のとき 11.0 であり， ℓ は試料の長さ， a は厚さ， ρ は氷の密度（雪試料の場合は雪の密度）である。

次に励振を止めると，試料の振動は徐々に小さくなり，ついには止まる。この振幅の減衰は振動数や温度，試料の密度，氷の場合は多結晶か単結晶かなどによって変わる。

図 3.30 に雪の試料（密度 330kg/m^3 ）について温度(A: -37.0°C ，B: -22.5°C ，C: -15.5°C ，D: -12°C ，E: -3°C) を変えたときの減衰波形が示されている。



多結晶氷の内部摩擦は 10^{-3} オーダーなのに単結晶氷の内部摩擦は 10^{-4} オーダーと一桁小さい

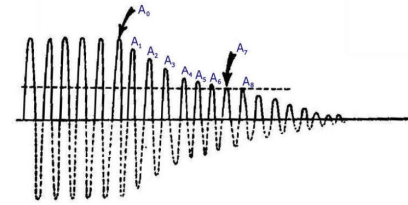
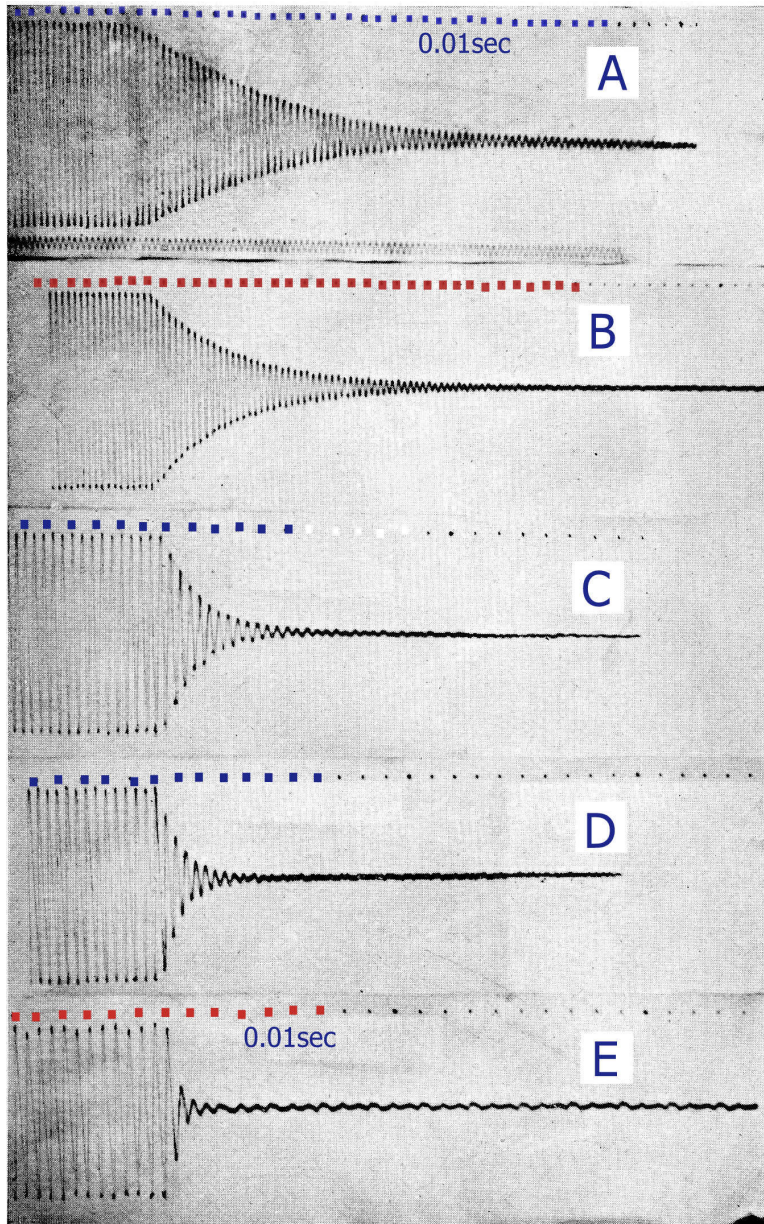


図 3.30 強制振動から自由振動（減衰振動）に移行したときの振動（振幅）減衰の変化
 A(-37.0 °C), B(-22.5 °C),
 C(-15.5 °C), D(-12 °C), E(-3 °C)
 雪試料（密度 330kg/m³）
 時間マークは 0.01 秒
 （山地・黒岩，1954，低温科学）

減衰波の最大振幅を A_N とすると、
 合い隣る振幅の対数値が一定値 λ
 で減少してゆく、つまり

$$\begin{aligned} \ln A_0 - \ln A_1 &= \ln A_1 - \ln A_2 = \dots \\ &= \ln A_{N-1} - \ln A_N = \ln(A_{N-1}/A_N) \\ &= \lambda \end{aligned} \quad (3.61)$$

の関係が知られており、 λ を対数減衰率と呼んでいる。

式(3.61)の辺々を相加えれば、

$$\ln A_0 - \ln A_N = N \lambda \quad \text{つまり} \quad \ln(A_0/A_N) = N \lambda \quad (3.62)$$

振動の減衰記録上で振幅が $1/n$ になるまでの振動の回数を N とすると、

$$A_N = A_0/n \quad \text{なので、(3.62)式から} \quad \lambda = \ln n/N \quad (3.63)$$

として対数減衰率 λ が決定される。

試料棒の振動エネルギーを W 、内部摩擦のため失われてゆくエネルギーを ΔW 、一周期毎に失われていくエネルギーの割合を $\tan \delta$ とすると

$$\tan \delta = (1/2 \pi)(\Delta W/W) \quad (3.64)$$

と表される。

振動のエネルギー W は振幅 A の二乗に比例する（最大振幅では位置エネルギーだけとなる）から

$$\Delta W/W = (A_{N-1}^2 - A_N^2)/A_{N-1}^2 = 1 - (A_N/A_{N-1})^2 = 1 - \exp(2 \lambda) \approx 2 \lambda \quad (3.65)$$

したがって、(3.64)式の $\tan \delta$ は(3.63)の関係を用いて

$$\tan \delta = \ln n/(\pi N) \quad (3.66)$$

となり、あるところまでの減衰記録波形の数 N とその振幅の減少に関する n から、実験によって $\tan \delta$ が決定される。

励磁振動数 ω を変えたときの氷の内部摩擦 $\tan \delta$ が図 3.31 に示されている。 $-30 \sim -90^\circ\text{C}$ の各温度で決定された内部摩擦は振動数に対してそれぞれピーク（極大）がある。極大を与えるところの振動数を ω_{\max} とすると、

$$\tau = 1/\omega_{\max} \quad (3.67)$$

は緩和時間となる。

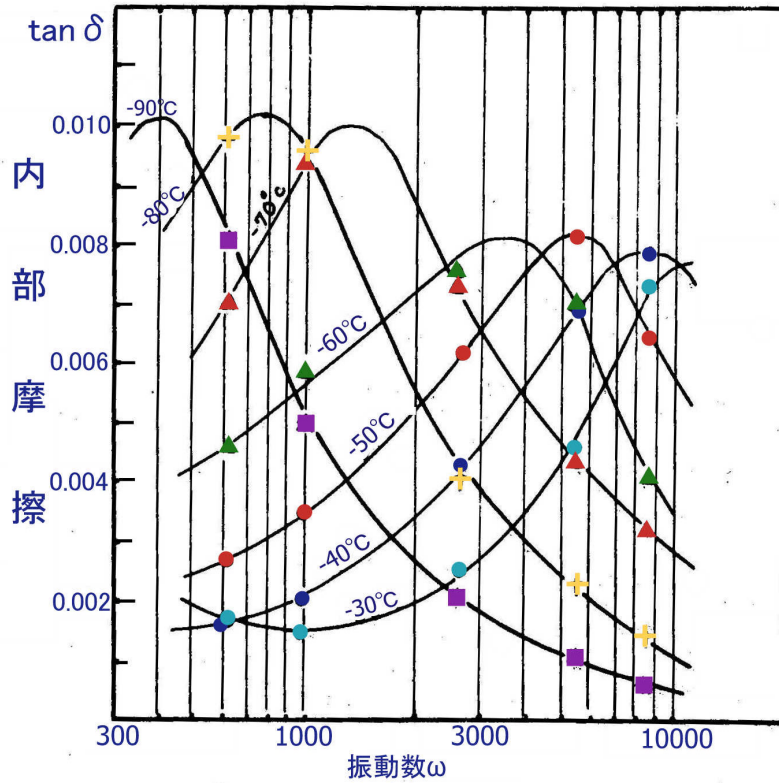


図 3.31 氷の内部摩擦の周波数 ω 依存性（黒岩・山地，1959）

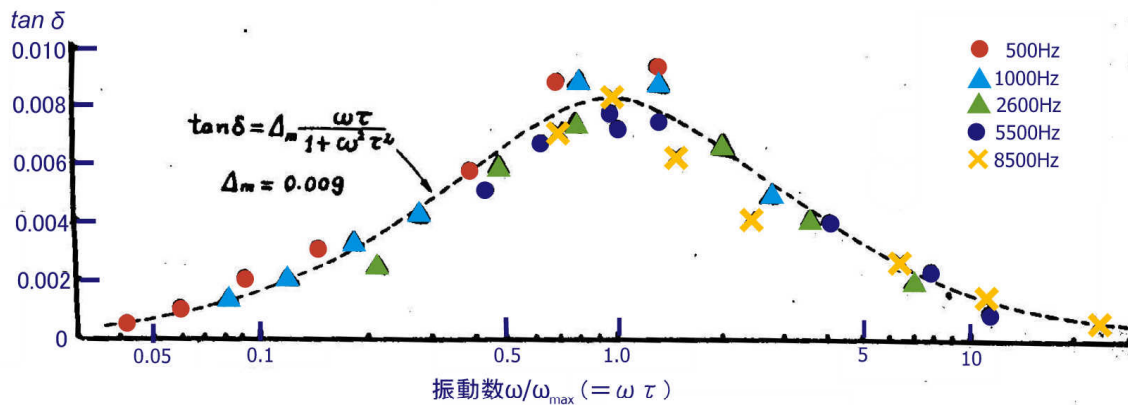


図 3.32 $\tan \delta$ と $\omega\tau$ の関係（黒岩・山地，1959）

図 3.32 は内部摩擦 $\tan \delta$ と $\omega\tau$ ($= \omega/\omega_{\max}$) の関係を示している。測点は大体

$$\tan \delta = (\tan \delta)_{\max} [2\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)] \quad (3.68)$$

のよく知られた緩和曲線の周りに分布する結果となった。

$$(\tan \delta)_{\max} = 0.009$$

温度 T と内部摩擦の関係を示した図 3.29 で A のピークの大きさ $\tan \delta_{\max}$ (3×10^{-2} 程度) は単結晶氷では結晶方位に依存し、多結晶氷ではこれらの加重平均となる。このピークは緩和型で損失角 δ は

$$\tan \delta = \tan \delta_{\max} \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad \tau = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (3.69)$$

という簡単な式で表される。

ω は角周波数, τ は緩和時間, E は活性化エネルギー, k はボルツマン定数である。

黒岩によると $\tau_0 = 6.9 \times 10^{-16} \text{sec}$, $E = 313 \text{kJ/mol}$ となる。この τ_0 , E は誘電緩和実験で決定された緩和時間および活性化エネルギーに一致していた。 -70°C 付近のピークは不純物の混入濃度によって移動する。このピークが誘電緩和と同じ機構, つまりベラム(Bjerrum)の配向欠陥 (D, L 欠陥) による水素原子の再配置に起因していることを示している。配向欠陥は水分子の回転によって現れるバナール・ファウラーの規則への違反である。

高温側に現れる B は多結晶氷に現れ, 単結晶氷には現れないことから結晶粒界に起因するものとされる。B はピークを持たず, 周波数に対する B の移動という形で現れる。黒岩はこの B の周波数依存性を利用して, 純氷と不純物含有氷の粒界の活性化エネルギーを求め, 次の結果を得た。

純氷, HF 含有氷 $E = 315 \sim 244 \text{kJ/mol}$

NaCl 含有氷(0.005mol) $E = 130 \text{kJ/mol}$

粒界損失は粒界拡散ではなく, 粒界すべりによって起こっており, NaCl 含有氷の粒界の活性化エネルギーが純氷より小さい値になったのは, NaCl 含有氷では粒界に析出した不純物が局所的融解を引き起こし, 粒界の摩擦を小さくしているためと推測された。

-150°C 付近の低温側の小ピーク C はある種の不純物含有氷に対して現れる。

HF は小, NaCl, NaOH は大 周波数によって位置は変化しない。

黒岩大助[1916(大正)9.5 – 1983(昭和 58)10.28]北大低温科学研究所



氷と雪の物理に関する実験研究者。霧核, 雪の誘電的性質, 雪粒間の焼結, 内部摩擦, 氷の化学腐食と化学腐食蝕法による転位の挙動観察, 分散系としての積雪の構造の探求, 電線の着雪・着氷などの実験研究分野で多くの独創的, 先駆的研究を行った。電顕操作, 顕微鏡観察に神の手と神の目をもつ研究者でもあった。実験研究を愛し, 終生現役研究者を貫いた。

著書: スキーヤーのための雪の科学 (共立出版)

1975.4 – 1980.3 低温科学研究所長, 1980.4 停年退職

「電子顕微鏡による霧核の研究」で気象学会賞(1955), 氷の内部摩擦・焼結等の実験研究で日本雪氷学会学術賞(1967), 北海道科学技術賞(1978),

紫綬褒賞(1980)

3.9 氷の付着

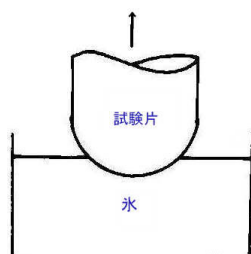
氷は何にでも良く付着する。各種標識板への着雪は標識の機能を失わせるし, テレビアンテナに付着すればテレビ画面にゴーストを生じる。電線着雪・電線着氷による電線重量の増大による鉄塔の倒壊, パラボラアンテナ着氷や, ヘリコプターローター (回転軸と回転翼) への着氷防止などには今なお解決の難しい問題が残されている。航空機, 船舶への着氷も厄介な問題であった。身近にもスコップやダンプなど除雪道具への着雪・着氷により作業能率が著しく妨げられるし, 流雪溝内壁面への着雪による雪塊の停滞と溢水なども厄介な問題である。このように氷や雪の付着は実用問題と密接に関係しているため, 数多くの研究がある。付着力が濡れ雪では水の表面張力, 乾き雪や乾き氷の場合は氷表面と材料氷面間の分子間力によると想像されるが, 付着強度は表面の幾何学的形状に著しく依存することも知られている。計測された氷の付着強さは $10^5 \sim 10^6 \text{Pa}$ の比較的小さな値である。

(1) 引っ張りの付着強さ (氷)

Kobeko & Marei(1964)は水の入った容器に、半球状の先端をもつ試験片を接触させながら凍着させた。この実験では付着面積は明らかにされていないが、 $-3^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$ における引っ張り強さは表 3.4 に示すようであった。

ジェリネック(Jellinek, 1953)は図 3.35 の装置を用いて付着強さに及ぼす接触面積、氷の大きさ(体積)、温度、負荷速度の影響を調べた。研磨したステンレス円柱にゆき氷(密度 890kg/m^3)を凍着さ

表 3.4 氷の引っ張り付着強さ(Kobeko & Marei,1946), 温度 $-3 \sim -5^{\circ}\text{C}$



付着材	強さ, MPa	付 着 材	強さ, MPa
氷・銅	2.1	氷・ポリエチレン	0.22
ガラス	1.9	PMMA	0.20
鉄	2.0	エボナイト	0.21

図 3.33 Kobeko & Marei の付着力測定法

せ、旋盤で氷の厚さが $0.25 \sim 20\text{mm}$ になるように削る。削った面にもステンレス円柱を凍着させて、サンドイッチ状の試料とした。水は脱イオン水を沸騰させ溶存空気を減容化したものを用い、ステンレスの表面はベンゼンで油分を取り除き、蒸留水で洗浄したのち乾燥させたものを用いた。

接触面積を 78mm^2 、氷の厚さを 0.76mm 、負荷速度を $0.23 \sim 0.28\text{MPa/s}$ としたときの付着強さは表 3.5 のごとくであった。

表 3.5 氷-ステンレスの引っ張り付着強さ(Jellinek, 1953)

温度 $^{\circ}\text{C}$	付着強さ MPa	接触面積 $0.78 \times 10^{-4}\text{m}^2$ 氷の厚さ 0.76mm 負荷速度 $0.23 \sim 0.28$ MPa/s ゆき氷 密度 890kg/m^3
-4.0	3.5	
-11	3.2	
-20	3.9	
-35	3.5	
-40	2.6	

氷の体積が $0.5 \times 10^{-6}\text{m}^3$ 以上の時、付着強さは $1.5\text{MPa}(-4.5^{\circ}\text{C})$ の一定値を示した。一方、 $0.2 \times 10^{-6}\text{m}^3$ 以下の小さな体積では、付着強さは体積の減少とともに増し、接触面積が小さいほど大きな値を示した。付着強さを S 、面積を A 、体積を V とすると、この関係は

$$S = kAV^{-b} + c \quad (3.70)$$

で表された。

引っ張りによる付着強さは表面粗さに依存し、荒い面のマット仕上げで 1.2MPa 、鏡面仕上げで $1.0\text{MPa}(-4.5^{\circ}\text{C})$ 、接触面積 $3.14 \times 10^{-4}\text{m}^2$ 、厚さ 10mm であった。アクリル(PMMA)、ポリスチレンの平滑面では温度の低下(-25°C まで)とともに直線的に増大した。ポリスチレンの場合は、付着強さ $S(\text{MPa})$ は、温度を T として(氷の厚さ 0.1mm 、断面積 $1.54 \times 10^{-4}\text{m}^2$)

$$S = -0.017T + 0.181 \quad (3.71)$$

PMMA(アクリル)では -5°C 、氷の厚さ 1mm 、断面積 $0.79 \times 10^{-4}\text{m}^2$ のとき 0.4MPa であった。

異物に対する氷の付着力の値に対しては分子間力に基づいた定量的説明が求められる。

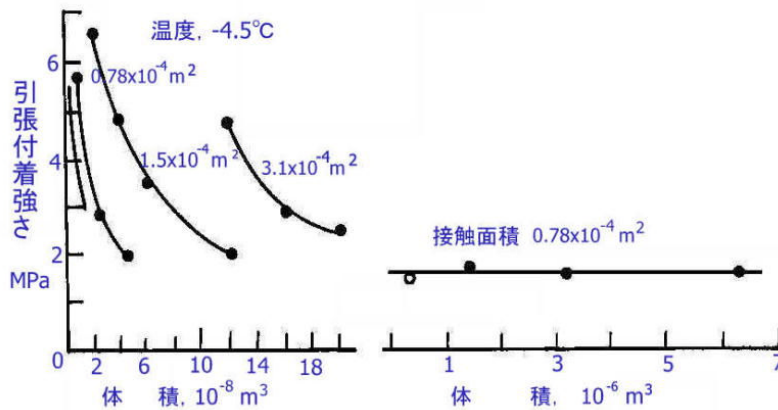


図 3.34 付着体の氷の体積と付着強さ(Jellinek,1953)

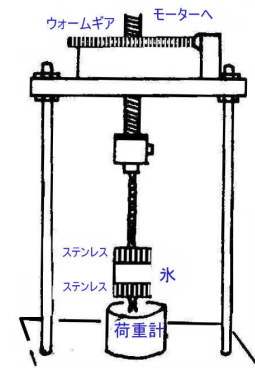


図 3.35 ジェリネークの付着力測定装置(Jellinek,1953)

3.10 せん断付着強さ (氷)

Jellinek(1970)の氷の付着に関するレビューによると、氷の付着は数多くの研究者により報告されていて、代表的なものには Sellario(1933,トルク法), Hunsacker et al(1940), Loughborough(1946,遠心力法), Raraty & Tabor(1958), Ford & Nikols(1961,1962), Bascom et al(1969), Brunner(1952), Jellinek(1957,1958,1962,1970), Landy & Freiburger(1967)等がある。これらの値を表 3.6 に示す。付着力の最大はアルミニウムの 1.5MPa, 最小はテフロン の 0.18MPa であり, 9 倍の違いがあるが, 平均すると, 1MPa 内外の付着強さとなっている。これらの値は鏡面仕上げのガラス面に対する付着強さに比べ桁大きい。

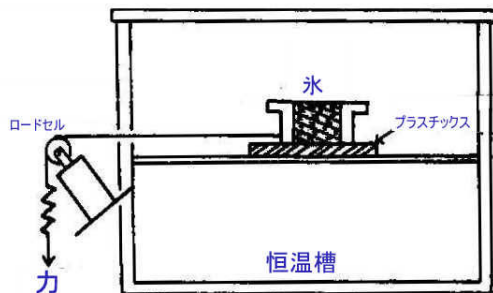


図 3.36 Landy & Freiburger の実験装置 (1967)

表 3.6(1) 氷のせん断付着強さ, MPa(=10kgf/cm²)

Loughborough MPa		Sallario MPa		Brunner MPa	
銅	0.87	金属	0.95	ポリスチレン	0.59
鉄	1.30	金属酸化面	0.88	パラフィン	0.46
アルミニウム	1.55	スキラッカ	0.62	シリコングリス	0.31
				ポリカボネート	0.29
				ナイロン	0.34
				ポリプロピレン	0.64

表 3.6(2) Landy & Freiburger, 接触角とせん断付着強さ, MPa

材 料	接触角	せん断強さ	材 料	接触角	せん断強さ
テフロン FEP	110 ~ 114 °	0.18	ポリビニルピロリドン	82	0.56
テフロン(PTFE)	108	0.32	アクリル(PMMA)	80	0.64
ポリエチレン	94	0.26	ポリヘキサメチレン	70	0.30
ポリクロロフルオロエチレン	90	0.31	アセパマイト		

Landy & Freiburger は氷の付着強さを接触角，試験片の熱膨張係数，水の吸水率，誘電率，剛性率などとの関係で調べたが，どの場合にも規則的な関係は見い出されなかった。温度に関してもポリビニリデンフロライドが -2°C から -18°C の間で2倍に増したのを除くと，ほとんどのプラスチック材で温度依存性は小さかった。

Raraty & Tabor(1958)は図3.37に示す円筒状付着面，および環状付着面をもつ氷試料にねじりの力を加えてせん断強さを求めた。しかし，付着強さの値およびその温度依存性は両者の測定法で著しく異なった。円筒状試料における氷の高さを $0.45 \sim 2.5\text{mm}$ に変えたところ，高さが付着強さにおよぼす影響は10%以内の小さいものであった。

洗浄したステンレス面に対する氷の付着強さは図3.37に示すように円筒試料では温度の低下とともに直線的に増大したが，環状試料では -10°C 以下では一定となった。付着の状態や加えられる力の状態によって異なった付着強さの値を示し，温度特性や力を加える速さの特性に対する応答に違いが現れる。

ステンレス，オプテカルフラットの水晶と氷とのせん断付着の特性を詳しく調べた Jellinek によると，付着強さは表面粗さに強く依存し(表3.7)，鏡面仕上げやオプテカルフラットの面ではせん断の速度に比例して強さが増大するという意外な結果が得られた。表面仕上げの良いガラス板に氷を付着させ，徐々に力を加えていくと，ガラス板に密着した状態を保ちながらゆっくりと動き始めることは容易に経験される場所である。しかし，同じ試みをプラスチック板や金属板で試みても，動き出

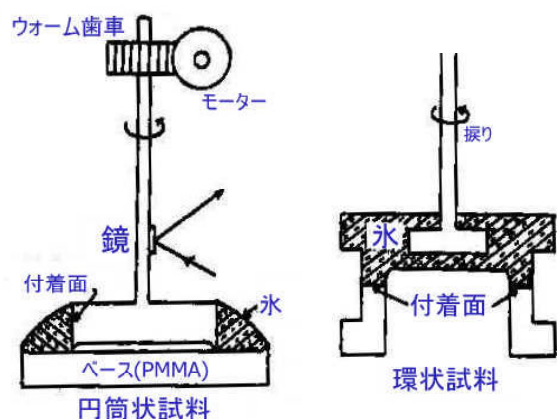


図 3.37 Raraty & Tabor の実験法(1958)

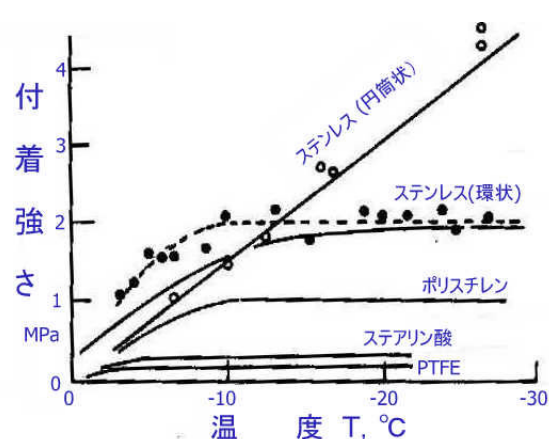


図 3.38 氷に対するステンレスおよびプラスチックの付着強さ(Raraty & Tabor,1958)

しと同時に剥離してしまい，ガラス板の場合のようにはならない。Jellinek はガラスと氷の界面に疑似液体膜が現れて，あたかもブロックゲージに挟まれた油膜が両面を強く吸引するように，ガラス板と氷を密着させているのだと解釈した。

オプテカルフラットのガラス面ではガラス板と氷の間に滑りが生じた後も，せん断力は零にならず最大値に等しい一定値を持続した。その値は速度に比例して増大し，表3.8および図3.36の様であ

表 3.7 表面粗さと付着強さ，温度 -4.5°C (Jellinek, 1960)

表面の仕上げ状態	速度, m/s	強さ, MPa
ステンレス旋盤仕上げ	5.9×10^{-5}	0.61
マット仕上げ	5.4×10^{-5}	0.27
鏡面仕上げ	5.8×10^{-5}	0.06
水晶オプテカルフラット	6.3×10^{-5}	0.02

った。速度 $V(10^{-2}\text{m/s})$ とせん断の付着強さ S (MPa) との関係は

$$S = 1.51V + 0.007 \quad (3.72)$$

であった。同じ氷の引っ張り強さは 1MPa であった。

表 3.8 ガラス(オプテカルフラット) 面の付着強さにおよぼす速度の影響(Jellinek,1960)

速 度, m/s	付着強さ, MPa	備 考
0.5×10^{-5}	0.0074	ゆき氷
1.1×10^{-5}	0.012	温度 -4.5°C
6.3×10^{-5}	0.018	密度 890kg/m^3
1.2×10^{-4}	0.019	面積 500mm^2
1.6×10^{-4}	0.036	氷の厚さ 1 ~ 2mm
2.5×10^{-4}	0.040	
4.1×10^{-4}	0.072	

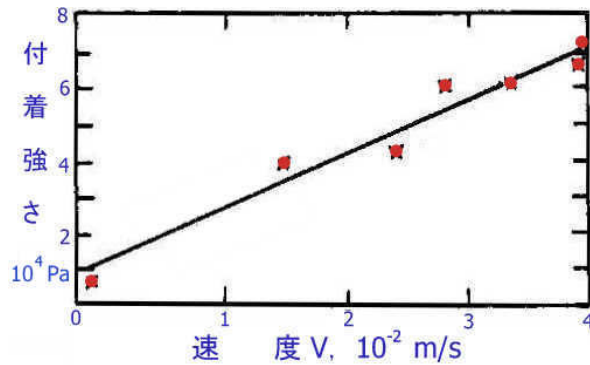


図 3.39 オプティカルフラットな水晶とゆき氷の付着強さ(Jellinek, 1960)

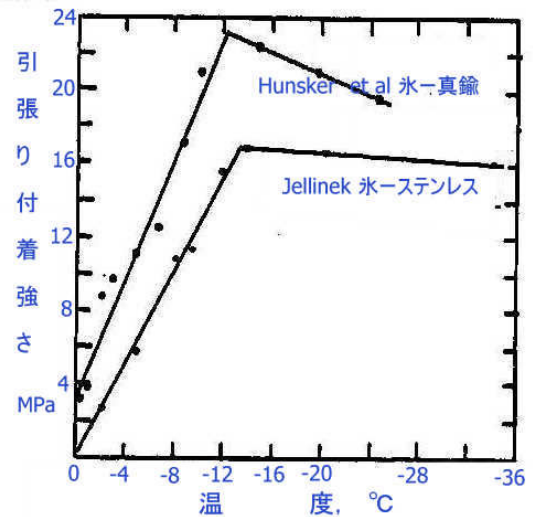


図 3.40 せん断付着強さの温度依存性(Jellinek)

式(3.72)と同様の関係は鏡面仕上げのステンレス面についても得られ、

$$S = 69.9V + 0.22 \quad (3.73)$$

であった。

ただし、この場合には付着強さの最大値が持続することはなかった。つまり、オプテカルフラットの面では真の付着面は密着したまま移動するが、鏡面仕上げ程度の粗さになると、表面上を移動する間に真の接触面が破壊され、氷の動きにつれ真の接触面が減少していったと考えられる。

次に、温度を -2°C から -33°C に変えたとき、 -13°C までは温度の低下とともに付着強さは増大したが(図 3.40)、 -13°C 以下では -33°C までほとんど一定となった。この結果は、Hunsacker et al(1940)の結果と非常によく似ていた。

オプテカルフラットな鏡面仕上げ面上の凍着氷試料ではせん断付着強さが速度に比例し、滑りが生じた後もせん断の付着力は最大値を持続し、破壊が生じなかった。

付着力の記録を示すと図 3.41 のようになった (Jellinek)。注目されるのはすでに述べたようにオプテカルフラットおよび鏡面仕上げ面の記録である。この二つの曲線は界面の破壊を示しておらず、密着状態を保ちながら、一定の粘性抵抗を受けて試験片の上をずり動いていると解釈される。そして、この曲線は界面にも液体膜があると仮定するとよく理解される。ただし、氷温が -4.5°C なので、通常の水膜なら過冷却状態であり氷と共存できるとは考え難いため、この水膜は擬似液体膜になっていると考えられる。せん断抵抗は速度に比例することになり、式(3.72)、(3.73)の関係が定性的に説明でき、引っ張りによる付着強さがせん断による付着強さの 10 倍も大きいということの定性的な説明も可能である。

ただし、この考えではステンレスの鏡面仕上げ面と氷の間の界面の擬似液体膜の厚さはオプテカルフラットなガラス面の $1/4$ 程度の厚さということになる。

Jellinek はオプテカルフラットな水晶面と氷の付着について、擬似液体膜の表面張力を 0°C の水の表面張力に等しい $76 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ と仮定し(この値の採用には問題がある)、 -4.5°C で $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の厚さに対して $1.5 \sim 15 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 10 \text{ poise}$) の粘性係数を得ている。同様に、ステンレス鏡面仕上げ面に対する粘性係数は $7 \sim 70 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

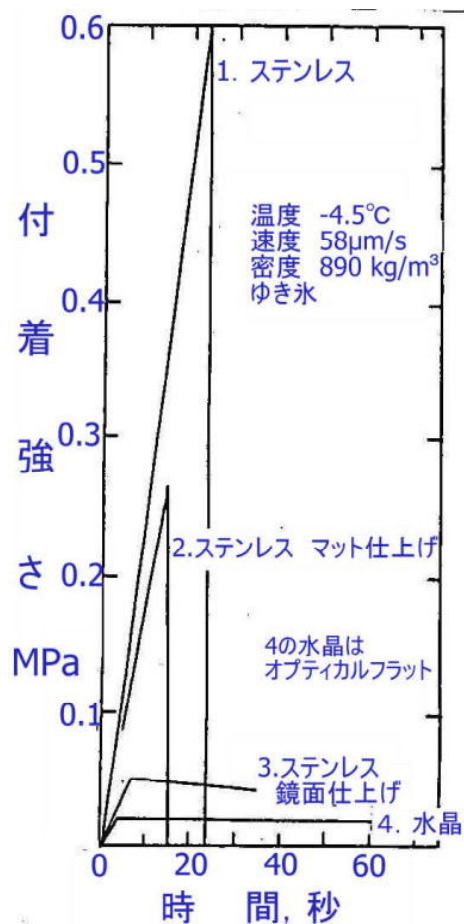


図 3.41 単位面積当たりのせん断付着力と時間との関係(Jellinek)



図 3.42 氷の剪断破壊面(対馬・藤井俊茂, 低温科学)

図 3.42 は氷の丸棒にリングをかけ剪断力を加えて破壊したときの氷の破断面である。破断面は単

純なものから複雑なものまで様々に観察された。破断面模様の少ない単純なものは剪断強度が小さかったものであり、激しい破断面模様のものほど剪断強度が大きかった。

3.11 氷の外部摩擦

氷が色々な物体の上を滑るとき、あるいは、氷の上を物体が滑るとき、摩擦（外部摩擦）は驚くほど小さい。摩擦抵抗力（単に摩擦力という） F と面に垂直な荷重 W の比を動摩擦係数 μ

$$\mu = F/W$$

と定義している。氷の場合、 μ は 0.05 ～ 0.005 程度と極めて小さい。摩擦を扱う学問分野はトライボロジー (Tribology, 総合摩擦学) であるが、氷とスケートの間の摩擦係数は地球上の固体摩擦としては最も小さい。

氷が滑りやすく、滑りすぎて危険なことは積雪寒冷地に住む人なら毎冬のように経験することである。氷や雪が滑りやすいことが、スケート、そり、スキーなどのウインタースポーツを可能にしている。ではスケートやスキーはなぜ良く滑るのか？こんな単純な問題に対しても科学者は足掛け 3 世紀にわたって探求を続け、いまなお議論が続いている。先入感や安易な妥協が真理への到達を阻んで来たように思われる。

スケートの滑り機構を最初に提案したのはジョリー (Joly, 1886) であった。ジョリーの学説は接触面に発生する高い圧力のため氷が融け、その融け水の潤滑作用によりスケートは良く滑るとする圧力融解・水潤滑説であった。凍ると膨張するという氷の特異な性質（通常物質は凍ると収縮する）に着目した学説であり、熱力学からの裏付けもあって、多くの支持者を得た。

1900 年代に入ると固体の表面や接触、摩擦に関する基礎的研究が進み、1930 年代に一般の物質間の摩擦機構として凝着説 (adhesion theory) が確立する。表面は突起に富んでおり、突起部同士が接触（真の接触）するのであり、見かけの接触面の殆どは隙間になっている。本当に接触している面で摩擦が発生するのだから、これを真の接触面と名付け、見かけの接触面と区別された。金属同士の摩擦の場合、真の接触面に全荷重が集中するため、圧力は局所的に金属の降伏圧力を越え、真の接触面に塑性流動を引き起こす。真の接触面が拡大するにつれ、圧力も低くなり、ちょうど降伏圧力まで広がったところで面積の拡大が止まる。摩擦は主にこのようにして形成された真の接触面（金属同士の摩擦の場合は金属間結合）に原因がある。他に、硬い突起が相対的に軟らかい面に突き刺さり、傷を付けていく抵抗も加わる。接触面では真の接触面の破壊と形成が同時に進行している。真の接触面の総和を A 、柔らかい方の降伏圧力を p 、荷重を W とすると、 $A = W/p$ で与えられる。柔らかい方の材料の剪断強さを s とすると、剪断による摩擦力 F_s は $F_s = As$ となる。したがって、摩擦係数 μ_s は

$$\mu_s = A \cdot s / W = s/p \quad (\text{一定})$$

となる。他に掘り起こし項 μ_p が加わるが、金属の場合、剪断項で摩擦はほぼ説明される。 $s = p/2$ 程度なので、金属間の摩擦係数が 0.5 程度になることも見事に説明された。

$$\mu = s/p + \mu_p \approx s/p$$

が金属間の摩擦に対して凝着説から導かれた結論である。この式は荷重も接触面積も速度も含まない。それゆえ、関係式 $\mu_s \approx s/p$ は摩擦に関するクーロンの経験則、つまり、

- ① μ は荷重に無関係である。
- ② μ は接触面積に無関係である。
- ③ μ は速度に無関係である。

という三つの関係を明解に説明する。

通常金属間の摩擦係数は摩擦の形式によって異なり、乾燥状態で 0.5 程度、潤滑膜を持つ面で 0.1 程度、流体潤滑の面で 0.05 程度である。普通は摩擦が大きい面でも、ワックスや油を塗ると摩擦が小さくなり、流体潤滑状態では大変摩擦が小さいことは紀元前から知られていたことである。

そのような学問的蓄積があったからこそ、スケートやスキーの滑りに「液体による潤滑が関与する」と考えられたのは自然の成り行きだったのかもしれない。

ジョリーは氷の圧力融解によって潤滑用の水が発生すると考え、多くの共感する科学者を得た。パウデン(F.P.Bowden)は金属間の摩擦機構として摩擦の古典論となった「凝着説」の建設者であったが、スケートやスキーが余りに良く滑ることから、その滑りに対しては凝着説を適用せず水潤滑説を支持して摩擦融解・水潤滑説を提唱(1939)した。パウデンは直観的に凝着説の適用を放棄し、摩擦形式と摩擦係数間の一般的な関係による類推を優先させた結果、低摩擦機構を流体潤滑と推論した。

もし、水が摩擦熱によって発生するとするなら、低速では発生する熱が伝導で逃げてしまうから摩擦は大きいであろう。しかし、高速度摩擦では熱の逃げる余裕がないから、実際に氷が溶け、流体潤滑になるとパウデンは考えた。熱に注目すると、熱伝導率の大きい金属では融解が少なく、熱伝導の悪いエボナイトではより多くの水が発生して摩擦が小さくなるであろう。速度や滑走体の熱伝導率に対する摩擦の大小の関係は、圧力融解説が正しいとすると、全く逆の結論になることに着目した。ただし、両説に共通する点は、温度が低くなると氷が溶けにくくなるから摩擦が大きく、荷重が大きいほど圧力が高くなり、発生する摩擦熱も大きくなるから、融け水の量も多くなって摩擦係数が小さくなる点であろう。以上のような推論を実験によって立証して、融け水は摩擦熱に起因することを導き、摩擦融解説を提唱した。

しかし、金属と異なり氷には粘弾性的性質があり、付着力が驚異的に小さく、焼結という現象もおこす。結論を先に言うと氷の低摩擦の説明には上に述べた摩擦融解・水潤滑説の関係が当てはまらないことが近年明確になってきた。また凝着説を氷の滑りに当てはめたとき、摩擦係数が 0.5 程度の大きな値になるとは限らないという意外な結果も得られた。

1950 年代に水潤滑説以外の諸学説が登場していた。氷の水蒸気圧が高いことに注目し、スキー滑走面材と雪粒の間に水蒸気の膜が形成されるとする水蒸気潤滑説(あたかも赤熱した鉄板上の水滴や、金属板上のドライアイスのように物体が蒸気膜の上に浮く)(McConica)。氷分子は球形に近いこと、氷の構造における D, L 欠陥のように、分子回転が起こりやすいことに注目し、氷分子が「ころ」のように回転して滑り抵抗を減らすとする氷分子回転説(Niven)、雪面に放置されたスキーが硬く凍り付くことから、ゆ着を摩擦の原因とする低温癒着説(藤岡敏夫)、氷の表面にはもともと疑似液体膜があり、その潤滑作用が滑りをよくすると考える疑似液体膜潤滑説(Weyl)、氷はもともと非常に硬

スキー	}	液体潤滑説 ---- 圧力融解説, 摩擦融解説, 疑似液体膜潤滑説
スケート		気体潤滑説 ---- 水蒸気潤滑説
の摩擦機構		固体潤滑説 ---- 雪粒子ころ説, 氷分子回転説, 低温癒着説 凝着説

いにもかかわらず、せん断には非常に弱いことに注目した凝着説(摩擦の古典論を氷に当てはめた)(対馬)などである。

これら学説のうち摩擦融解・水潤滑説が半世紀以上にわたり、氷の摩擦機構とみなされてきたことは周知の通りである。古い著書の中には圧力融解説でスケートの滑りを説明しているものも見受けるが、理論の明解さに惑わされた詭弁というべきであろう。最近、再登場した表面溶解説は疑似液体膜潤滑説と同じである。これらの液状膜は融解で発生する水膜に比べ桁違いに薄く、粘性も普通の水より桁違いに大きいから、摩擦融解・水潤滑とは比べものにならないくらい大きな摩擦を与えるはずで、なぜ低摩擦の原因となるのか疑問がもたれる。

歴史的にはスケート滑走における圧力は圧力融解を引き起こすには小さすぎることに、圧力下での水の存在に最低温度が存在することなどが見落とされていた。

1950 年代に入ると、摩擦融解説では説明できない実験結果がいろいろ報告されるようになり、上

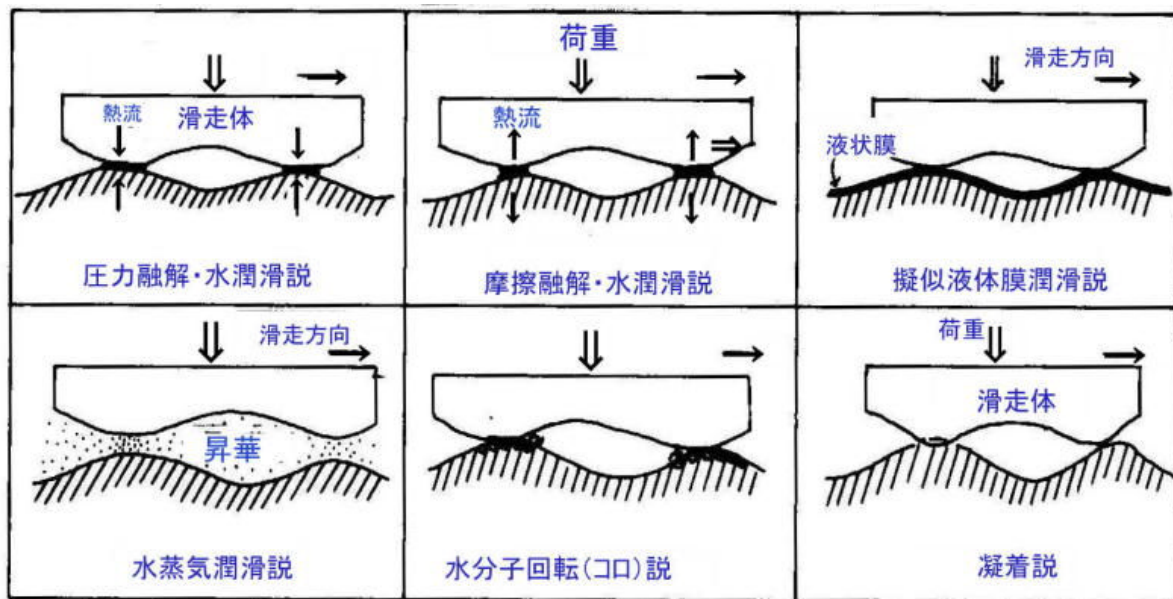


図 3.43 様々の摩擦説

に述べたような様々な学説が出てきたわけであるが、摩擦融解・水潤滑説は論理上の欠陥（矛盾）を含んでいる。

図 3.43 には流体摩擦説、擬似液体膜説、水蒸気潤滑説、水分子「ころ」説、凝着説を示した。凝着説では摩擦係数 μ は真の接触面積を A_1 、掘り起こし面積を A_2 、界面のせん断強さを s 、掘り起こし強さを p として、

$$\mu = (A_1 s + A_2 p) / W \quad (3.74)$$

と表される。ただし、 W は荷重である。

界面に水や擬似液体膜、あるいは水蒸気が介在するときは、 S は氷のせん断強さより小さくなるから、実際の摩擦において s の値を決定できれば、摩擦機構を判定する一つの手掛を与える。

氷の低摩擦機構としての摩擦融解・水潤滑説の論理的矛盾

スケートの滑りによって、水が発生すれば、スケートと氷の間の付着は小さくなり、摩擦が小さくなるはずである。摩擦熱によって氷が溶け、水が発生すると主張するのが「摩擦融解説」であり、長い間この学説によってスケートの滑りの問題は決着したと思われていた。

近年、摩擦熱が小さくなりすぎて、スケートの滑走によって水が発生しなくなったらどうなるか？という疑問（パラドックス）が提案された。

摩擦融解説に立つと、摩擦が大きいとき、発生する摩擦熱も大きく、多量のとけ水が現れ、滑り易くなるはずである。これは「摩擦が大きいと摩擦が小くなる」という矛盾である。一方、摩擦が小さすぎると水の発生はない。水が存在しなければ、スケートは氷に強く付着し、滑りが悪く摩擦が大きくなるはずである。これも、「摩擦を極端に小さくすると、溶け水が発生しないから、摩擦が大きくなる」という矛盾である。

筆者ら(1998)のオリンピック記念アリーナ「エムウェーブ」での試験から、高速スケートリンクでは氷の結晶面を摩擦の小さい(0001)面に変えることにより、摩擦をさらに小さくできた。そこでは、摩擦($\mu=0.004$)が小さすぎて、発生する摩擦熱ではもはや氷を溶かすことはできなかった。だから、氷結晶の特性が滑りに反映され様々な氷の結晶面が露出した従来のリンクより、単結晶氷[(0001)面氷]の氷筧リンクが良く滑ったと解釈される。

氷筧リンクは摩擦融解説の否定から出発した。氷筧リンクは凝着説という新しい摩擦説に基づいて提案され、ここに述べた「摩擦融解説の論理的矛盾を突き止めた」のである。

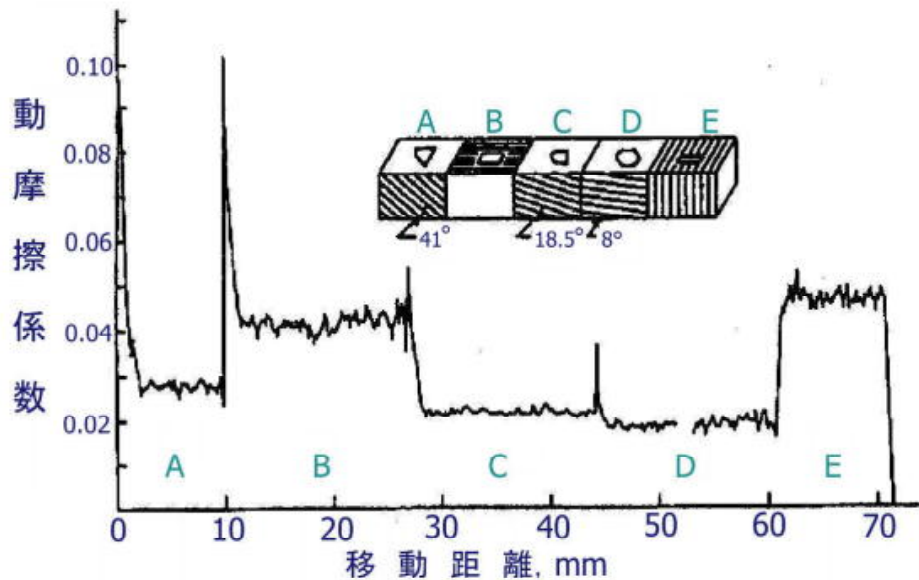
以下に述べる単結晶氷上の滑りから得られた氷の結晶面による「摩擦の異方性」は摩擦融解説、その他の学説からは説明できない。凝着説だけが唯一の説明を与える。

(1) 単結晶氷の摩擦の異方性

単結晶氷を用いた摩擦実験から、それまでの氷の摩擦からは予想もできなかった新事実が示された。氷上の滑り易さ、滑り難さが氷の結晶面によって 2 倍にも変わることが示されたばかりでなく、同一氷結晶面上でも滑る方向を変えると、滑り易さが規則的に変わったのである。

これは氷の摩擦機構に厳しい条件を加えたものであり、この新事実を説明できる学説だけがスケート・スキの滑り機構を説明する学説になりうると考えてよいだろう。

氷の結晶は六角形のカードを積み重ねた構造に似ている。球面スライダーと水平板の摩擦では、図



3.44 に示されたように、摩擦係数が氷の結晶面によって異なり、(0001)面の摩擦が最低で(10 $\bar{1}$ 0)面の摩擦が大きかった。結晶面による摩擦の異方性は荷重, 温度, 速度, 球面スライダーの曲率に関係なく検出された。氷の底面(0001)の摩擦係数は柱面(10 $\bar{1}$ 0)の半分であった。

図 3.44 氷の結晶面による摩擦の違い (対馬, 雪氷, 68巻, 3号, 2006)

さらに、図 3.45 のように同一氷結晶面上でもスライダーの滑る方向によって、摩擦係数は変わった。底面(0001)が摩擦面に対して傾斜している試料では、逆撫で方向の摩擦は順方向の摩擦の 2 倍程度に大きくなった。

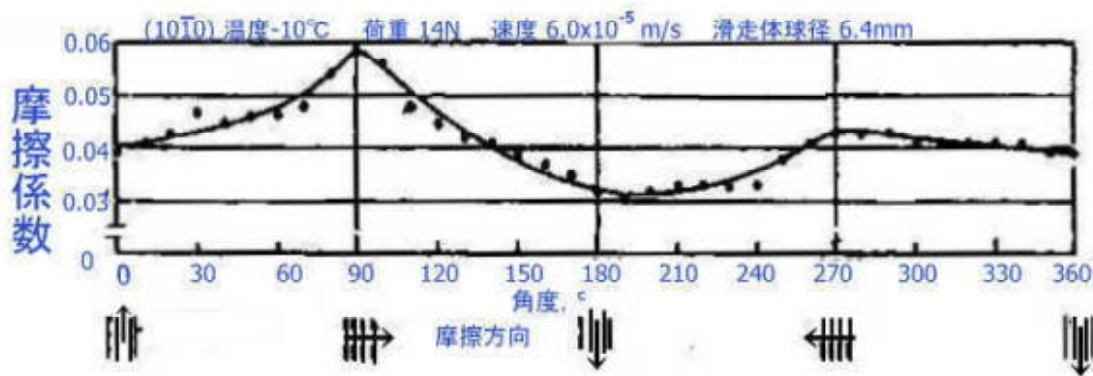


図 3.45 滑り方位による摩擦の異方性(10 $\bar{1}$ 0)面 荷重: 7N, 速度: 0.074mm/s, 温度: -20 °C

(対馬, 低温科学, 1977)

異方性は曲率の大きい(半径の小さい)球面スライダーで顕著であった。結晶面によってスライダーが氷にめり込む深さがわずかに異なり、せん断抵抗や掘り起こし抵抗に違いを生ずることが摩擦の異方性の原因となっている。氷の同一結晶面上でも滑る方向によってスライダーのめり込む深さが異なり、掘り起こされた氷の盛り上がり方向も異なった。底面(0001)が表面に対して傾斜している場合には、摩擦には非常に顕著な異方性が検出された。中谷宇吉郎は氷はトランプ[(0001)面]のカード

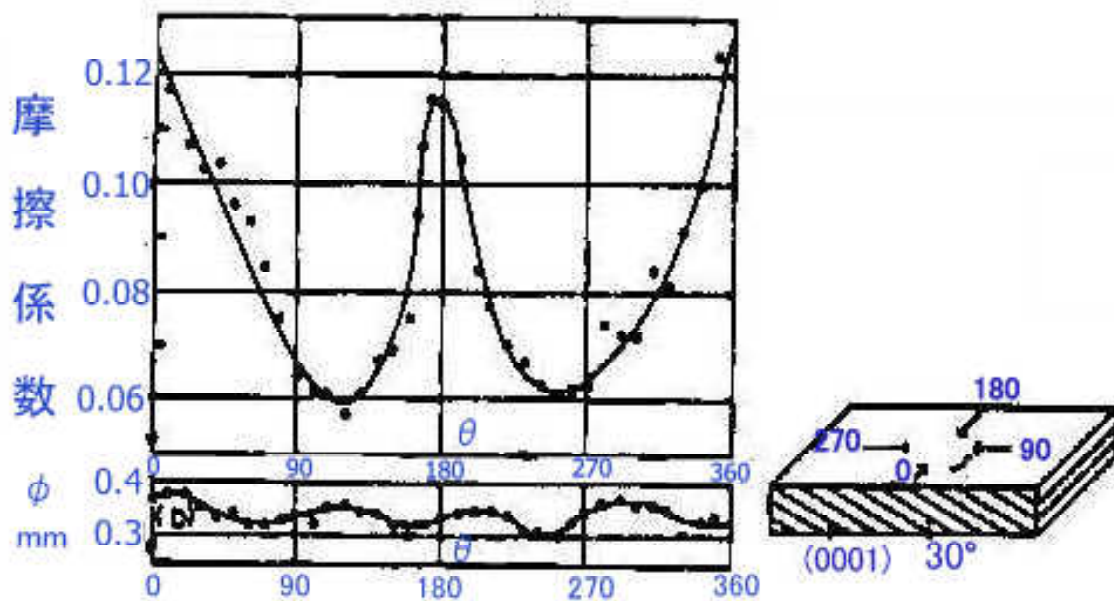
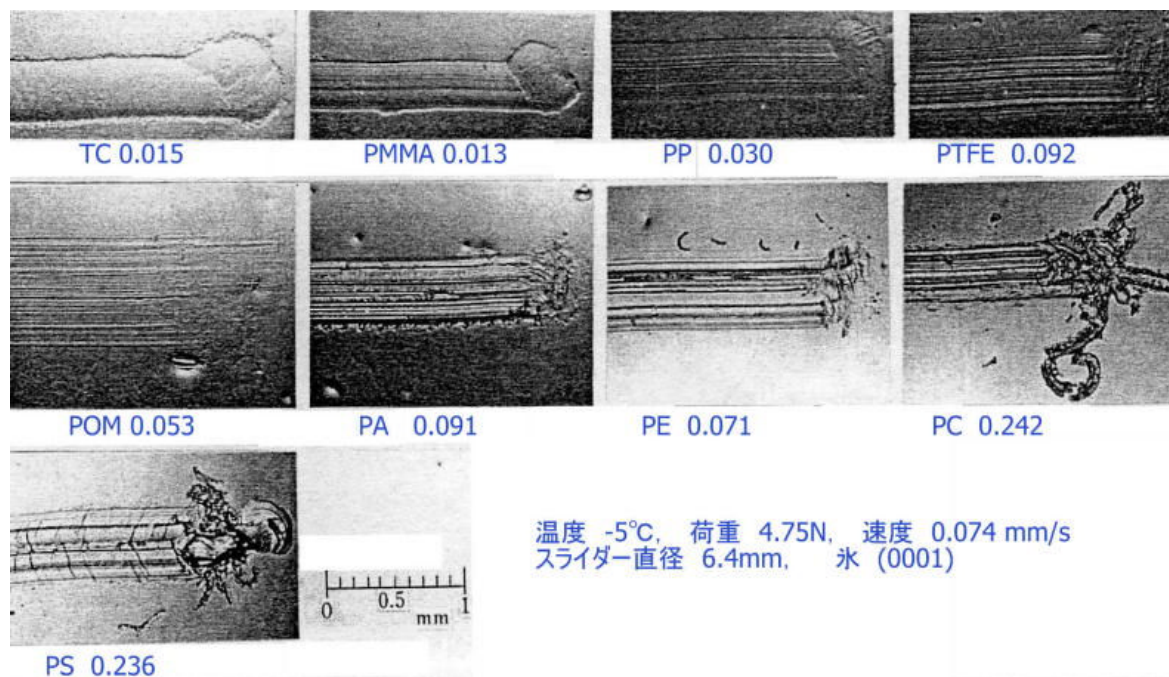


図 3.46 底面(0001)が傾斜した面上の摩擦の異方性 スライダー直径：2.34mm (対馬,低温科学,1977)

を積み重ねたようなものと称した。カードを逆なでする方向の滑りは摩擦が大きく、摩擦痕を調べると氷面が著しく損傷していたが、順方向の滑りは摩擦係数が小さく、氷表面の損傷も軽微であった。

各種プラスチックの球面スライダーを水平板上に滑らせたとき、氷の表面に刻まれた摩擦痕を図 3.47 に示した。この摩擦痕からわかることは摩擦は表面の分子層の問題に留まらず、氷を掘り起こす抵抗、結晶を破壊（再結晶化）する抵抗、クラックを形成する抵抗などが関与していることが伺えることである。



温度:-5℃, 荷重:4.75N, 速度:0.074mm/s スライダー直径:6.4mm, 氷:(0001)

図 3.47 各種スライダーによって単結晶氷の表面に刻まれた摩擦痕 (対馬,潤滑,25 巻,7 号,1980)

単結晶氷の摩擦の異方性は氷の摩擦機構として凝着説を主張するもととなった。さらに、この異方性の発見はスケートやスキの摩擦機構として伝統的に主張されてきた摩擦融説の論理的矛盾(コラム欄：摩擦融説・水潤滑説のパラドックス)を解き明かす突破口にもつながっていった。氷面の摩擦痕は水潤滑説、水蒸気潤滑説や疑似液体膜潤滑説が単なる思いつきに過ぎなかったことを明瞭に示した。

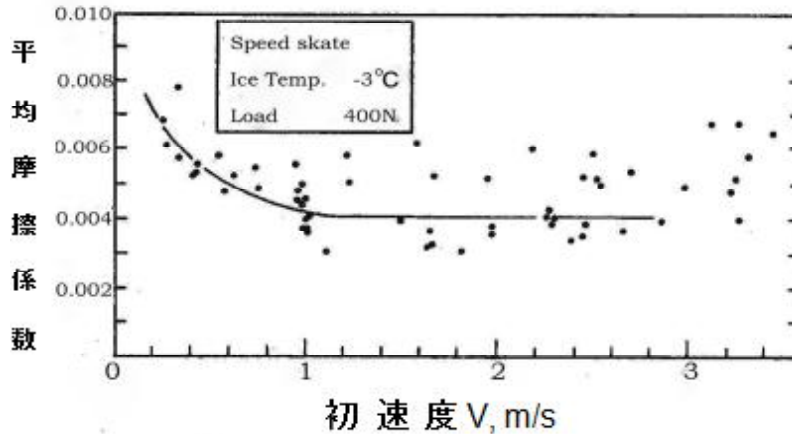


図 3.48 スケート(スピードスケート)の初速と平均摩擦係数(対馬・他, トライボロジー, 45 巻, 1 号, 2000)

スピードスケートの滑りの摩擦係数が小林禎作らや Ingenschnau ら, 対馬らにより測定されていて, 動摩擦係数 μ として 0.004~0.006 の小さな値が報告されている。図 3.48 は筆者らの測定値である。摩擦係数は 0.004 程度と小さく, このような低摩擦では発熱もごく僅かであるから摩擦熱による融解は発生しない, それ故氷筈リンクで試みられたように氷の結晶特性が滑りに反映されて, 氷の結晶面によって摩擦係数が変わったものと解釈される。

3.12 氷の転がり摩擦

Coulomb はかしの木の平板の上に木材のローラーを転がして移動させときの抵抗を測定し, ころがり摩擦に次の関係を得た。

ころがり摩擦抵抗は荷重 W に比例する。

ころがり摩擦はローラーの半径 R に反比例する。

ころがり摩擦係数 λ は, 摩擦モーメントを $M = FR$ として,

$$\lambda = M/W = (F/W)R \quad (3.75)$$

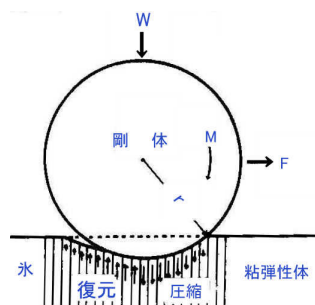


図 3.49 ころがり摩擦

表 3.9 ころがり摩擦の諸機構

軽荷重	なめらかな表面	微細滑り説
軽荷重	あらい表面	表面粗さ説
高荷重	なめらかな表面	分子凝着説
弾性変形大, 内部摩擦大		ヒステリシス説

無次元のころがり摩擦係数を ρ とすると, 次の関係がある。

$$\rho = F/W = \lambda/R \quad (3.76)$$

鋼球と鋼平面のころがり摩擦係数 ρ は 10^{-5} 程度である。

剛体の円筒が平板上をころがっていく場合の摩擦は平板に粘弾性模型を導入すると理解しやすい。平板を表面に垂直な薄い無数の板に分ち, 各板がフォークト要素あるいはマックスウェル要素の性

質を持つと仮定する。転動体に接する前半分は圧縮され、後ろ半分は転動体を押し返す。十分速度が遅いとき、後ろ部分は完全に復元するからころがり摩擦抵抗は小さい。一方、非常に早いときには弾性的に振る舞うから、ころがり摩擦抵抗が小さい。ちょうどある速度のところで復元が間に合わなくなり、円筒（ローラー）の後ろ部分に隙間が生ずる。この隙間の大小がエネルギー損失に相当し、隙間が大きいほどころがり摩擦が大きく、図 3.50 のようにある速度のところでころがり摩擦が最大（極大）となる。

ここでは氷の粘弾性に関係づけたヒステリシス説を紹介する。

係数 λ は図 3.47 のようになる。平板のヤング率を E ，粘性率を η ，剛体球の半径を r ，移動速度を V とすると、ころがり摩擦係数 λ は $\beta = \eta V/(E \cdot r)$ の関数となる。ころがり摩擦が極大となる β の値から、フォークト要素の応力緩和時間 τ が $\tau = \eta/E$ として求まる。

フォークト模型で代表される粘弾性体の平板上を鋼球が転がるときのころがり摩擦

$$\beta = \eta V/(Er) \quad \tau = \eta/E$$

剛球半径 r : 10mm, 平板のヤング率 E : 10^8N/m^2

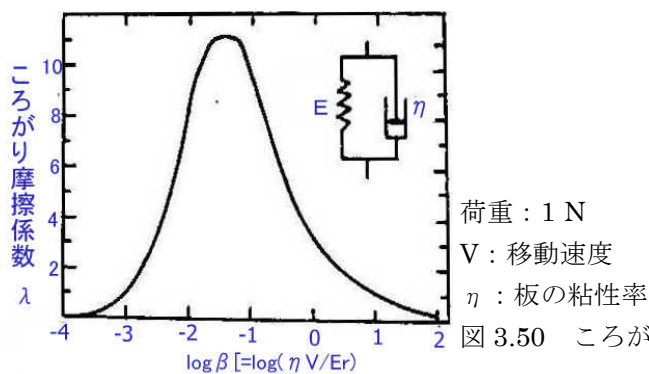


図 3.50 ころがり摩擦係数の速度依存性(Flom et al.,1959)

氷に対するころがり摩擦はまだ測定例がないようである。氷の場合、滑り摩擦が大変小さいから、滑りを伴わずに純粹のころがり摩擦を実現することが難しいためである。

3.13 氷の反発係数(restitution coefficient)

氷の平板に氷球を衝突させると氷球は図 3.51 のように跳ね返る。反発係数 e は衝突直前の速度 v_i と衝突直後の速度 v_o の比

$$e = v_o/v_i \quad (3.77)$$

である。

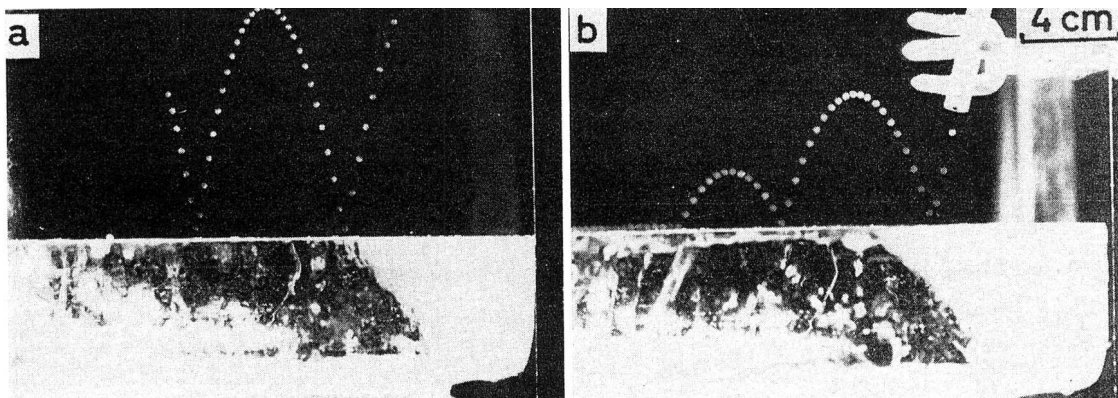
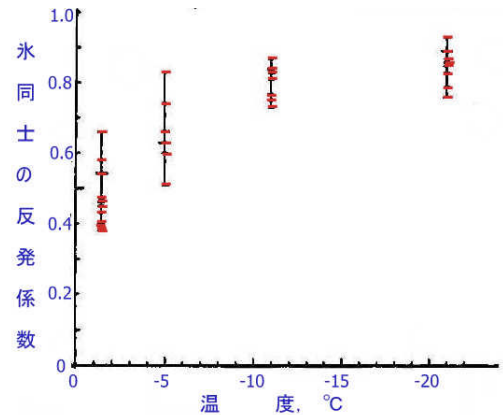


図 3.51 氷の板への氷球（直径 2.6mm）衝突

スポットの間隔は 0.01 秒，左 : -21°C ($e = 0.9$)，右 : -1.5°C ($e = 0.55$) (Contr. Inst. Low Temp. Scie. Hokkaido Univ., Ser. A, No. 24, 1972 より転載)

小林大二(1972)によると, $-1.5 \sim -21^{\circ}\text{C}$ での反発係数 e は温度の低下と共に増大し, $0.55 \sim 0.9$ (図 3.52)であった。

図 3.52 氷の反発係数の温度依存性 (同上より引用)



荒岡・前野(1978)は氷の平らな板に半径 1.3mm の氷球および半径 1.5mm のテフロン球やガラス球を落として反発係数を測定した。その結果 (図 3.53) によると, 衝突速度 $0.5 \sim 4\text{m/s}$ に対して氷球では $0.8 \sim 0.9$ の高い反発係数であった。衝突の瞬間, 氷球と氷の板は弾性的に縮む。この過程で氷球の運動エネルギーが歪みエネルギーに変換される。次の瞬間, 弾性エネルギーの解放によって氷球が跳ね返される。

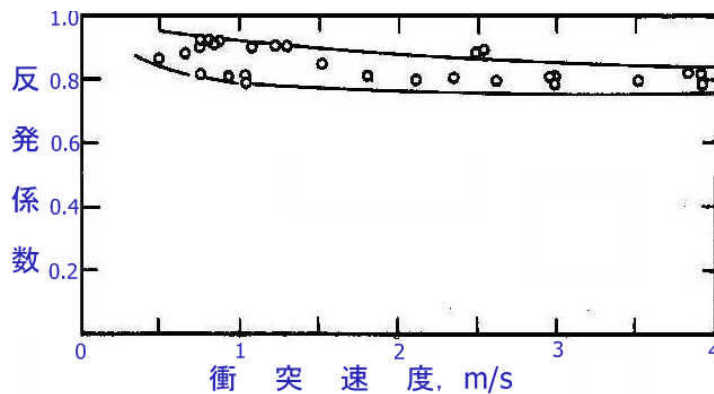


図 3.53 氷平板と氷球の衝突 (低温科学,1978)

弾性エネルギーの解放のあとに平板に窪み (塑性変形) が残っていればそのためにエネルギーが失われ, 氷球にも変形が残れば同様にエネルギーの損失となるので, その分, 反発のエネルギーを失うことになる。

半径 r_1 , 質量 m , ヤング率 E_1 の氷球が高さ h_1 から氷の板に衝突して, 直径 d の圧痕を残して, 高さ h_2 まで跳ね返ったとすると, 氷の板のヤング率を E_2 として, 衝突で失われるエネルギーは

$$PV = mg(h_1 - h_2) \quad (3.78)$$

である。

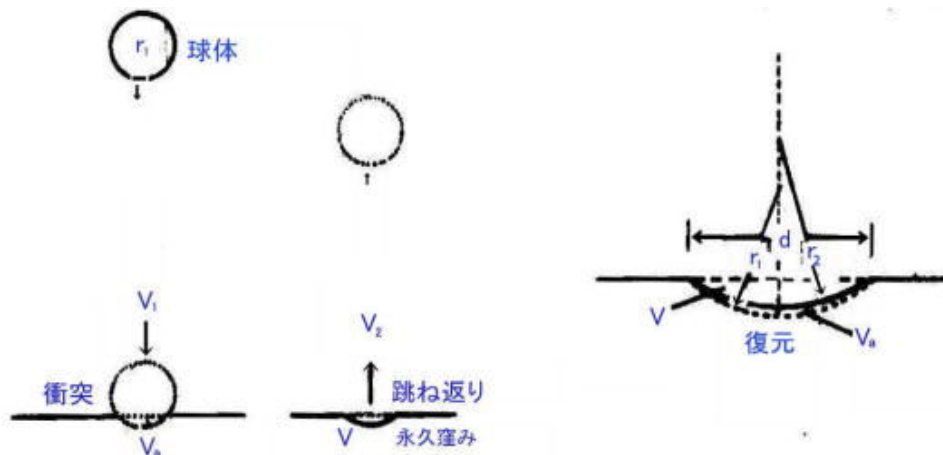


図 3.54 球と平板の衝突

$$mgh_2 = 0.34P^2d^3[(1/E_1) + (1/E_2)] \quad (3.79)$$

となる。ただし、 V は氷の板に出来る圧痕の体積、 P は圧痕形成中の平均圧力であり、ポアッソン比を 0.3 とした。

圧痕の体積 V は圧痕の曲率半径を r_2 として

$$V = \pi d^4/64r_2 \quad (3.80)$$

となる。

曲率半径 r_1 と r_2 、ヤング率 E_1 、 E_2 の曲面の接触に関するヘルツの式は

$$d = 2.22[(F/2)(r_1^{-1} - r_2^{-1})(E_1^{-1} + E_2^{-1})]^{1/3} \quad (3.81)$$

である。接触部の直径 d を用いると、

$$r_2^{-1} = r_1^{-1} - (2.22/d)^3(F/2)(E_1^{-1} + E_2^{-1}) \quad (3.82)$$

F は球が氷に加えた力で、

$$F = P(\pi d^2/4) \quad (3.83)$$

である。

衝突後に残される窪み（永久窪み） V は式(3.80)の r_2 に式(3.82)を代入して

$$\begin{aligned} V &= \pi d^4/64r_1 - (\pi d^4/64)(2.22/d)^3(\pi d^2/8) P(E_1^{-1} + E_2^{-1}) \\ &= V_a - (1.11^3 \pi^2 d^3/64) P(E_1^{-1} + E_2^{-1}) \end{aligned} \quad (3.84)$$

反発率 e は

$$\begin{aligned} e &= v_2/v_1 = (PV/PV_a)^{1/2} \\ &= (V/V_a)^{1/2} = [1 - 1.11^3 \pi (Pr_1/d)(E_1^{-1} + E_2^{-1})]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.80)$$

式(3.80)は反発係数が P 、 d 、 E_1 、 E_2 に依存することを意味している。しかし、これらはお互い独立なわけではない。 P が大きければ硬いから d が小さくなり、 E_2 は大きい。式(3.83)の関係があるので、 p は d^{-2} に比例することがわかる。 P はまた E_2 よりわずかに大きいので $p = \alpha E_2$ とみなしてよい。これらの関係を式(3.80)式に代入すると、

$$e = [1 - \beta r_1/P^{1/2}]^{1/2} \quad (3.85)$$

となる。 β は定数である。

この式から反発係数は球（あるいは氷球）の半径が小さいほど大きく、降伏圧力の大きいほど大きくなることが類推できる。

捕捉 A 棒の撓みと横振動

1. 棒の 撓み

図 A.1 のように左端を固定し、右端を自由端とする幅 b 、厚さ d 、長さ l の棒がある。固定端を原点とし、棒の中心を通る水平軸を x 、鉛直に y 軸を取り、自由端を e だけ持ち上げる。棒は下に凸型に撓む。この撓んだ棒の固定端から x の位置にある長さ Δx の微小部分を考える。この微小部分は左回りにわずかに回転しながら、 y 軸方向に移動している。

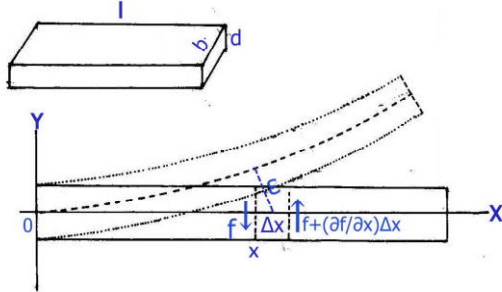


図 A.1 一端を固定された棒の撓み

Δx 部に働く力を考える。 x 面には Δx の左側の棒の部分から下向きに引こうとする力 f が働いている。 $x + \Delta x$ 面では棒のこれより右の部分が $f + (\partial f / \partial x) \Delta x$ の力で上方に持ち上げる力を及ぼしている。

差し引きして $(\partial f / \partial x) \Delta x$ の力が Δx 部分に y 方向への運動を生じさせる。したがって、 Δx 部分の運動方程式は、棒の断面積を $S(=bd)$ 、密度を ρ として、(注：力を F 、質量を m 、加速度を a とすると、 $F=ma$ なので)、

$$(\partial f / \partial x) \Delta x = \rho S \Delta x \partial^2 y / \partial t^2 \quad \text{つまり} \quad \rho S \partial^2 y / \partial t^2 = \partial f / \partial x \quad \text{A.1}$$

Δx 部の左右両面に働く力のモーメントを考えると、 $f \Delta x$ である（ここでは、 f にくらべ $(\partial f / \partial x) \Delta x$ は小さいので無視できるとした）。

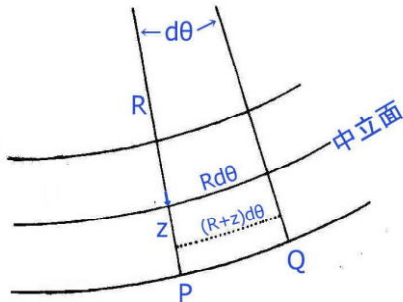


図 A.2 薄層の伸縮

一方、棒に撓みが与えられたことにより、棒の中立面に平行にとった板状の薄層は中立面より上では圧縮された状態であり、逆に中立面より下では引き伸ばされた状態となっている。中立面から z だけ下の伸びは、 Δx 部の撓みの曲率半径を R 、角 POQ を $d\theta$ とすると、

$$(R + z)d\theta - Rd\theta = zd\theta$$

$$Rd\theta = \Delta x \quad \text{なので} \quad z d\theta = (z/R) \Delta x \quad \text{A.2}$$

$$\text{薄層 PQ の歪みは} \quad z d\theta / \Delta x = z/R \quad \text{A.3}$$

棒のヤング率を E とすると、この薄層には $E(z/R)$ の力が働いているので、薄層の曲げモーメント ΔM は

$$\Delta M = zE(z/R) \quad \text{A.4}$$

に等しい。

Δx の x 面にはたらく曲げモーメント M は

$$M = \int_{-d/2}^{d/2} 2z(Ez/R)bdz = (Ebd/12R)d^2 \quad \text{A.5}$$

Δx の中立面左端での接線は dy/dx 、右端での接線は $dy/dx + d/dx(dt/dx)\Delta x$ この角度の差は $d\theta$ に等しい。

$$d\theta = d/dx(dy/dx)\Delta x \quad d^2y/dx^2 = d\theta / \Delta x = 1/R \quad \text{A.6}$$

したがって、 x 面に働く撓みの曲げモーメント A.5 は

$$M = (Ebd/12)d^2(d^2y/dx^2) \quad \text{A.7}$$

$x + \Delta x$ 面に働く曲げモーメントは $M + (\partial M / \partial x) \Delta x$ なので、 Δx に働く曲げモーメントは結局

$$(\partial M / \partial x) \Delta x = (Ebd/12)d^2(\partial^3 y / \partial x^3) \Delta x \quad \text{A.8}$$

となる。このモーメントはまた $f \Delta x$ に等しいので、

$$f \Delta x = (\partial M / \partial x) \Delta x \quad \text{A.9}$$

$$\rho S \partial^2 y / \partial t^2 = \partial f / \partial x = (Ebd/12)d^2(\partial^4 y / \partial x^4) \quad \text{A.10}$$

$$S=bd \text{ だから } \partial^4 y / \partial x^4 = (12 \rho / Ed^2) (\partial^2 y / \partial t^2) \quad \text{A.11}$$

を得る。

この微分方程式の解を

$$y = \eta(x) \cos(2 \pi \omega t) \quad \text{A.12}$$

とすると, A.11 式の左辺および右辺は次のようになる。

$$\partial^2 y / \partial t^2 = (-4 \pi^2 \omega^2 \eta) \cos(2 \pi \omega t) \quad \text{A.13}$$

$$\partial^4 y / \partial x^4 = \cos(2 \pi \omega t) \partial^4 \eta / \partial x^4 \quad \text{A.14}$$

したがって,

$$\partial^4 \eta / \partial x^4 = -(48 \pi^2 \omega^2 \rho / Ed^2) \eta \quad \text{A.15}$$

A.15 式を満たす η は

$$\eta = A \cos(mx/l) + B \sin(mx/l) + C \exp(mx/l) + D \exp(-mx/l) \quad \text{A.16}$$

A, B, C, D は積分定数であり, 問題の条件によって定められる。棒の固定端($x=0$)で $y=0$, $dy/dx=0$ なので,

$$0 = A + C + D$$

$$0 = Bm/l + Cm/l - Dm/l \quad \text{つまり} \quad 0 = B + C - D \quad \text{A.17}$$

また自由端($x=l$)では

$$\partial^2 y / \partial x^2 = 0 \quad f = 0 \quad \text{なので, } \partial^3 y / \partial x^3 = 0 \quad \text{A.18}$$

$$-A(m/l)^2 \cos m - B(m/l)^2 \sin m + C(m/l)^2 e^m + D(m/l)^2 e^{-m} = 0$$

$$\text{つまり, } -A \cos m - B \sin m + C e^m + D e^{-m} = 0 \quad \text{A.19}$$

$$A(m/l)^3 \sin m - B(m/l)^3 \cos m + C(m/l)^3 e^m - D(m/l)^3 e^{-m} = 0$$

$$\text{つまり, } A \sin m - B \cos m + C e^m - D e^{-m} = 0 \quad \text{A.20}$$

次に, A.16 を A.15 式の左辺に代入すると

$$\partial^4 \eta / \partial x^4 = (m/l)^4 \eta \quad - \quad \text{A.21}$$

を得る。

A.21 と A.15 は等しいので

$$(m/l)^4 = 48 \pi^2 \omega^2 \rho / Ed^2$$

(上式で $d=a$, $\omega=f$ とおくと(3.60)式となる。)

補足 B 氷球間の付着

中谷・松本は糸でつり下げた氷球を一度軽く接触させたのち、再びゆっくりと引き離すときの、氷球間の付着力を測定した。初め、氷球は完全に付着したまま、糸の角度だけが開いていく。糸がある角度 ϕ に達したところで、氷球が始めて離れる。同じ温度でも、水蒸気飽和のとき角度 ϕ が大きく、湿度が低い時に ϕ は小さかった。温度が高いほど、付着力が大きく、温度が低いほど付着力は小さかった。この実験中、中谷・松本は「離れる直前に氷球がわずかにクルッと回転」することを見逃さなかった。この卓抜な観察をもとに、氷球は氷点下の温度にあるにも拘わらず、氷の界面は粘性の高い液状膜で覆われていて、液体の表面張力によって氷球が吸い付いているから、密着した状態で回転できたと解釈された(対馬はメンデンホール氷河の巨大単結晶を細い棒状に加工した氷に力を加え続けて容易に曲がることを経験している)。液状膜の厚さは温度が高いほど厚い。

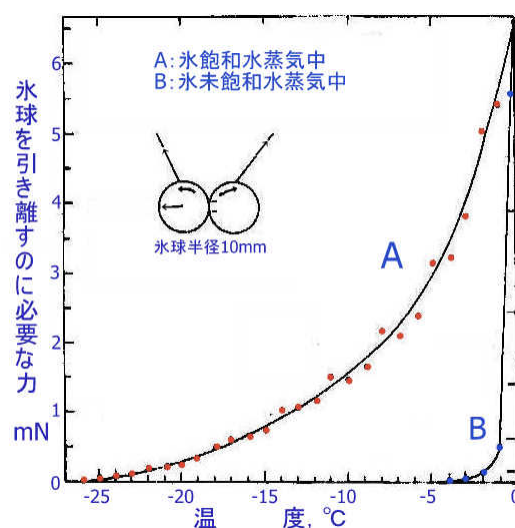


図 B 3 氷球間の付着実験と付着力の測定結果 (Nakaya・matsumoto, 1953 ; 黒岩, 雪氷, 30巻, 5号, 1968)

中谷・松本の疑似液体膜仮説を発展させたものに、Jellinek の付着の研究がある。Jellinek らは optical flat な石英ガラスやステンレス板と氷の付着面に微速度 V の剪断運動を与えたとき、抵抗は氷試料の滑り速度 V に比例することを見出した。この実験から、氷と固体界面の疑似液体層の粘性係数を導いた。 -5°C で氷-ステンレス間の粘性係数は $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ と推定した。

氷球間の焼結の実験・研究に成果を挙げた黒岩は疑似液体膜の熱烈な信奉者で、好んで中谷・松本の研究を紹介した。焼結について優れた研究を行った黒岩がなぜ焼結と疑似液体膜という相矛盾する考えを共存させたのか私は疑問を抱いてきた。焼結では氷球の接触面は固体の氷の結合を作り、付着では疑似液体膜を介して接触しているという、相矛盾する二つの考えをどのようにして共存させえるのか？黒岩の研究を検証してもこの疑問への答えが見つからない。中谷・松本らが、今、再び議論に加わったら何と説明されるのであろうか。回転したのか？捻れたのか？観察の段階で区別しようという意識が働いたのか？問うてみたい気がする。「氷球の付着面に疑似液体膜は関与していない可能性はないのだろうか」、たとえば、氷球の接触面は固体の氷で結合（焼結）していて、糸がある角度に達したところで、結合部が捻れ、わずかに回転したように見えた」という可能性はないのであろうか。

氷球の焼結の実験研究で体積拡散や表面拡散という素晴らしい成果を挙げた黒岩がなぜ、あっさり焼結を捨てて、疑似液体膜に乗り移ったのかミステリーである。

雪氷学史にはいくつもの書き換えがあった。科学が論争を通じて確固たる真理に近づいていくことを考えれば、論争を恐れてはいけな。しかし、真理を探究する上では誤りを指摘する勇気も大事である。そういう科学史のドラマの中に一国の科学思想を感じ取りたい。

補足 C 冬季オリンピックのスピードスケートに見る国民の知性と氷筈リンク

4年に一回、世界中が注目する冬季オリンピックには多かれ少なかれ開催国の威信がかけられる。とりわけ、歴代の記録が競われるスピードスケート競技ともなれば開催国の知性が試される。

スピードスケートの競技リンクには国際規格があり、世界新のニュースは世界中を駆け巡り、一躍高速リンクとして注目されることになるからである。

記録を左右する要素には氷質、スケートの刃や形状（ノーマルスケートとスラップスケートなど）、ウェアの空気抵抗、滑走技術などがある。中でも、氷質の影響が大きく、製氷スタッフは如何に記録の出るリンクを実現するか鎬を削る。

選手が作る記録はリンクの名誉にもなる。だから開催国はリンク作りに知恵を絞る。オリンピックでは全種目に、最高の選手が各国の期待を背負って出場し、競技に望む。観客の応援もあり、必然的に好記録が生まれやすい。

1988年カルガリー大会（カナダ）は史上初の室内リンクを実現した。同大会は下位の選手まで記録を塗り替える世界新のラッシュとなり、一躍、オーバル室内リンクは高速リンクとして有名になった。以来、2002年ソルトレーク大会までカルガリーのリンクは世界の頂点に君臨した。他方、1992年アルベールビル大会（仏）は屋外リンクに戻り、記録は低調であった。1994年リレハンメル大会のハーマル室内リンク（ノルウェー）では、4つの世界記録が出た。続く、1998年長野大会でもエムウェーブから5つの世界記録が出た。しかし、翌3月にオーバルの種目別競技会で全ての記録が塗り替えられた。以後、氷筈リンクを採用した一時期を除けば、エムウェーブが高速リンクと呼ばれることはなかった。2002年ソルトレーク大会は期待通りの記録ラッシュであった。

日本の一流選手がカナダやアメリカを練習場とする。340億円もの巨費を投じたエムウェーブは記録も出ず、選手も来ない。廃墟同然である。エムウェーブは日本の恥をさらすことになった。同様に低調だったアルベールビルもその後記録のでないハーマル、トリノも世界の尊敬を受けることはない。

では、カナダ人やアメリカ人は世界から尊敬される知性を備えていたのだろうか？そこが問題である。多分に、地勢の利という自然条件が味方していたと思われる。将来、そのへんの事情を見抜き、真に知性の発揮されたリンク、つまり、「気圧調整と氷筈リンクを組み合わせた高速リンク」を実現する国が現れるであろう。その国民こそ世界から称賛を受けるに値する。

思うに、日本の選手も関係者も空気抵抗がスピードスケートの記録を左右することを知っていた。しかし、「空気抵抗のより小さい高地にリンクを作るべき」という議論にならなかった。仮に、低地に作るなら、「減圧機能を備えた気圧調整リンクにすべき」という議論も湧き起こらなかった。もっぱら、水質の問題や建造物の壮麗さ、製氷の技術、氷温調整に関心が向いていた。そんなことでは世界記録に挑めない。極言すれば、日本はエムウェーブで、世界にわが国民の無知をさらしたのである。

真の高速リンク実現は国民に誇りを与える。この辺も冬季オリンピックでの目のつけどころである。2006年トリノ大会のリングott室内リンクは低地だから世界記録を出せなかった。オリンピックは世界の称賛をイタリアに与えはしなかった。2010年カナダのモントリオールも2014年ロシアのソチも低地にスピードスケートリンクが作られた。この間選手は最高の能力を発揮するチャンスを奪われたといえよう。

氷筈リンクが採用されたなら、長野大会は日本に誇りを与えたかもしれない。摩擦の小さい結晶面に調整した初期の氷筈リンクは、その後、コーナー部に自己バンクを作らせ、より効果的に遠心力を支えることで、選手の潜在力を引き出そうとする次世代リンク構想に高度化している。そこではコーナー部には氷の柱面(10 $\bar{1}0$)が貼られる。氷筈リンク技術はカーリングリンクの高速化に道を拓き、雪面の雪粒の結晶方位コントロールの可能性を示唆し、スキーの滑り機構の議論にも決定的に寄与すると期待される。雪面の雪粒の結晶方位を揃えることなど人類史上考え及ばぬことであった。いずれも氷筈リンク技術が拓いた独創の世界である。

第4章 水の熱的性質

4.1 氷の比熱と残余エントロピー

ある物質の単位質量(1kg)を単位の温度(1K)だけ上昇させるのに必要な熱量 dQ を比熱 c (J/kg・K) という。

$$c = dQ/dT \quad (4.1)$$

固体の比熱は温度の低いほど小さくなり、絶対零度では分子や原子の位置は一義的に定まり、比熱は零になるのが普通である。しかし、第1章では水素結合からできた氷は例外であり、絶対零度においても比熱は零にならず、残余エントロピーを持つことを述べた。よく、氷は酸素原子に関しては結晶であるが、水素原子の配置に関しては非晶質といわれる。水素結合があるため、各 O—O 結合線上に水素原子のとりうる位置が二つ発生し、水素原子の位置が一義的には定まらないためである。水素原子配置の非晶質性が絶対零度まで持続するために、絶対零度でも氷の比熱が零にならない。たとえば、一億個の単結晶氷の小片を絶対零度まで冷やしたとすると、酸素原子の位置はどの小片も一致するが、水素原子の位置については完全に一致するものが見いだせないということになる。

固体の温度を上げるのに必要な熱 dQ は絶対温度 T と温度上昇によるエントロピー変化 ds の積 Tds に等しい。

$$dQ = Tds \quad (4.2)$$

したがって、比熱は $c = Tds/dT$ となり、温度 T を介してエントロピーの変化 ds に関係づけられている。

氷が立方晶から六方晶へ、あるいは無定形から六方晶へ相変化するような場合には、温度 T がほとんど変わらないのに分子の配列だけが変化する。そのため、エントロピー変化(ds が大きくなる)を伴うから比熱 c が局所的にピークを持つ異常が現れる。

固体から液体への相変化においては融解熱 $dQ(=L)$ を受けて規則的な氷の分子配列からランダムな水の分子配列へ変化する。それゆえ、融解熱 L を温度 T で割った L/T は固体(水)と液体(水)のエントロピー差 ds に等しい。

表 4.1 Nernst-Koref(1911)

温 K	度 ℃	比 熱 J/(g・K)
267	-6	2.39
253	-20	2.02
243	-30	1.89
233	-40	1.81
225	-48	1.72
213	-60	1.60
191	-82	1.51
123	-150	1.05
23	-250	0.42

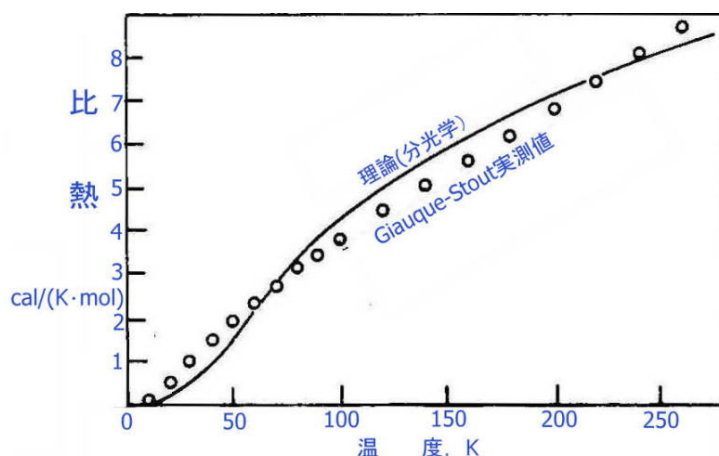


図 4.1 氷の比熱

つまり、

$$ds = dQ/T$$

$$s = \int_s^1 ds = \int_s^1 dQ/T = L/T \quad (4.3)$$

$s = (334 \text{ kJ/kg}) / (273 \text{ K}) = 1.2 \times 10^3 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ は氷の融解のエントロピー値である。低温における氷の比

熱の測定結果の一例を表 4.1, 図 4.1 に示す。

Dorsey (1940) は絶対温度 $T(K)$ と比熱 c_p (定圧比熱, 圧力一定の条件下での比熱) との関係を

$$c_p = 2117 + 7.8 \theta \quad J/(kg \cdot K) \quad \theta = T - 273 \quad (4.4)$$

とした。 $\theta (< 0)$ は $^{\circ}C$ で示した温度である。

[残余エントロピーは $3.41 J/(mol \cdot K) [= 198 J/(kg \cdot K)]$ であり, 比熱の単位と一致している。]

4.2 水の飽和水蒸気圧

大きい水滴に比べ, 霧吹きで噴霧した微水滴の方が蒸発しやすいことはよく体験する。微水滴の曲率が飽和水蒸気圧を高めているからである。しかし, 予想に反して, 曲率による飽和水蒸気圧の増加は極めて小さいものである。それにも拘わらず, 微水滴が目に見えて消えていくのは, 微細化による表面積の増大の他に, 表面を出入りする水分子の割合が猛烈に多いことによる。

1) 種々の大きさの水滴と氷球に対する飽和水蒸気圧の増加

平らな面に対する飽和水蒸気圧を P_{∞} , 曲率半径 r の球体に対する飽和水蒸気圧を P_r とすると, 次の Kelvin の法則が成り立つ。

$$\ln(P_r/P_{\infty}) = 2v \gamma / (kT \cdot r) \quad (4.5)$$

ただし, v は分子 1 個当たりの体積, γ は水や氷と水蒸気との界面エネルギー, k はボルツマン定数, r は水滴や氷球面の半径である。

水と水蒸気の界面エネルギーは $0.109 J/m^2$, 氷と水蒸気の界面エネルギーは $0.142 J/m^2$ である。半径と飽和水蒸気圧の増加, 平らな面に対する過飽和度の値を表 4.2 に示す。

表 4.2 水滴の飽和水蒸気圧

水滴の半径	飽和水蒸気圧の増加, Pa	平らな水面に対する過飽和度, %
10^{-3} (1mm)	1.38×10^{-5}	$100 + 10^{-4}$
10^{-4} m	1.38×10^{-4}	$100 + 10^{-3}$
10^{-6} (1 μ m)	1.38×10^{-2}	100.1
10^{-7} m	1.38×10^{-1}	101
10^{-8} m	1.38	111
10^{-9} (1nm)	13.8	212

上の結果は水滴が曲率をもつことによる飽和水蒸気圧の変化が極めて小さいことを示している。植物の葉の気孔から水蒸気が空気中に放出される蒸散という現象がある。1 μ m 程度の毛管でも水の飽和水蒸気圧がほとんど減少しない (減少量 0.01Pa) ことが, 毛管力で強力に水を吸い上げながら蒸散を可能にしている。

一方, 温度による飽和水蒸気圧の変化は表 2.9 に示されるように, $10^{\circ}C$ と $11^{\circ}C$ を比べるとわずか $1^{\circ}C$ の温度差で飽和水蒸気圧差は 85Pa と大きい。 $10^{\circ}C$ での飽和水蒸気圧は 1227Pa であるから, 湿度 90% なら水蒸気圧は 123Pa も低く, 湿度 99% でも 12Pa の差がある。この湿度による差の大きいことが湿ったものが乾く理由である。

洗濯物を屋外に干して乾燥できるのも, 繊維の間に挟まれた小さな隙間の水に対する飽和水蒸気圧の減少が微少なことによる。(細隙が著しく狭くなったとしても, 湿度が低ければ, 洗濯物は乾く。)

問題 曲率による飽和水蒸気圧の変化は微小なのに, 凸型水滴は蒸発しやすく, 凹型水滴が蒸発し難いことはよく経験するところである。曲率半径を 1mm 程度として, 凹凸部の蒸発の違いを次の節 2) 項の Γ ガンマ にも注目して具体的な数値を用いた説明を試みよう。

(4.5) 式の導出法

水蒸気 1 分子当たりの化学ポテンシャルを μ_a , 液体の水の化学ポテンシャルを μ_b とする。f 個の水分子が凝結して水滴に変わる場合を考えると, 水蒸気相および水滴のギブスの自由エネルギー G_a, G_b はそれぞれ

$$G_a = \mu_a f, \quad G_b = \mu_b + 4 \pi r^2 \gamma \quad (4.6)$$

となる。 $4 \pi r^2$ は水滴の表面積, γ は水の比表面エネルギーである。

水分子一個の体積を v とすると,

$$(4/3) \pi r^3/v = f \quad (4.7)$$

式(4.6)の G_a と G_b の差を ΔG とすると,

$$\Delta G = (\mu_a - \mu_b)f - 4 \pi r^2 \gamma = (\mu_a - \mu_b)f - \alpha f^{2/3}, \quad \alpha = \gamma (4 \pi)^{1/3} (3v)^{2/3} \quad (4.8)$$

$\Delta G > 0$ のとき液体が安定, $\Delta G < 0$ のとき気体が安定となる。平衡状態では

$$d(\Delta G)/df = (\mu_a - \mu_b) - (2/3) \alpha f^{-1/3} = \quad (4.9)$$

したがって,

$$\mu_a - \mu_b = 2v \gamma / r \quad (4.10)$$

再び, 平衡状態では $\mu_b = \mu_a [p(r \rightarrow \infty) = p_\infty]$ であるから,

$$\mu_a - \mu_b = \mu_a(p) - \mu_b(p_\infty) = \int_{p_\infty}^p d\mu_a = \int_{p_\infty}^p v_a dp = kT \int_{p_\infty}^p dp/p = kT \ln(p/p_\infty) \quad (4.11)$$

4 項から 5 項への変換では $pv = kT$ の関係を用いた。式(4.10)と式(4.11)から,

$$\ln(p/p_\infty) = (1/kT) (2v \gamma / r) \quad (4.12)$$

となって, 式(4.5)が導かれる。

2) 温度による飽和水蒸気圧の変化

$$dT/dP = T \Delta V/L \quad \text{つまり} \quad LdT/T = \Delta V \cdot dP \quad (4.13)$$

液体の水の体積 V_w (比容) は水蒸気の体積 V_v (比容) より著しく小さいので

$$V_w \ll V_v \quad \text{したがって,} \quad \Delta V_{wv} = V_v \quad \text{となり}$$

$$\Delta V \cdot dP = V_v dP \quad (4.14)$$

理想気体の状態方程式 $PV = RT$ より $V = RT/P$ として上式(4.13)に代入すると

$$LdT/T = RTdP/P \quad (4.15)$$

これを積分して

$$\ln(P/P_0) = -L/RT, \quad P = P_0 \exp(-L/RT) \quad (4.16)$$

0 °C での飽和水蒸気圧は 610Pa, 水の気化熱 L_{wv} は 2495kJ/kg, $R=462\text{J}/(\text{kgK})$ なので,

$$\text{水の飽和水蒸気圧 } P_{sw} \text{ は } P_{sw} = 2.341 \times 10^{11} \exp(-5399/T) \quad (4.17)$$

$$\text{氷の飽和水蒸気圧 } P_{si} \text{ は } P_{si} = 3.438 \times 10^{12} \exp(-6132/T) \quad (4.18)$$

水蒸気圧 P (Pa), 温度 θ_g (K) の水蒸気が水面 1 m^2 に衝突する分子数 Γ は

$$\Gamma = 1.82 \times 10^{-3} P / (\theta_g)^{1/2} \quad \text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2) \quad \theta_g : \text{Kelvin}$$

(4.19)

このうち $\alpha \Gamma$ だけが水面に組み込まれ, $(1 - \alpha) \Gamma$ は水面で跳ね返ってしまう。 α を凝結係数という。

$$0 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ で } \alpha_s = 15 \times 10^{-4}$$

$$40 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ で } \alpha_s = 3 \times 10^{-4} \quad (4.20)$$

昇華の場合は $\alpha = 1$

$$\begin{array}{c} \downarrow \Gamma_{is} \qquad \uparrow (1 - \alpha) \Gamma_{is} \\ \text{-----} \cdot \downarrow \cdot \text{-----} \\ \alpha \Gamma_{is} \end{array} \quad \Gamma_{es} = [1.82 \times 10^{-3} / (T + 273)] (P_s \alpha_s) \quad (4.21)$$

s: 飽和 0 °C での水面に対する凝結係数が 1.5×10^{-3} という

ことは, 1500 個の水分子の衝突に対して 1 個だけが

水面に組み込まれ, 残り 1499 個は再び空中に戻るこ

図4.2 水の蒸発と凝縮 とを意味する。水の表面は分子オーダーで平滑である
と見做される。表面に衝突する分子は表面に捕まるところ（突起や窪み）がない。そのため、たとえ
水分子が表面を滑空しても安定な位置を見いだせず、空間に戻されてしまう。

表面に衝突する分子が跳ね返る機構を考察すると、次のようなイメージが描かれるであろう。つま
り、分子が表面に接近するにつれ、表面の水分子は熱振動しながら、僅かに水中の方に押される。水
分子はさらに接近するが水面の水分子は次の瞬間逆方向、つまり、気相側に向かって僅かに押し返さ
れる。水面に突入する分子は反発される形となって、気相中に戻されるのである。この衝突の時に水
蒸気分子と水分子間にエネルギーのやり取りもある。相対的に温度の高い水蒸気分子が水面に衝突す
れば、熱エネルギーの一部を液体の分子に渡し、その分だけ減速して跳ね返される。反対に、温度の
低い水蒸気分子は加速されて跳ね返る。それは液面と蒸気相との間で熱の授受（顕熱伝達）が行われ
る機構でもある。

n を分子の空間個数密度、 V を分子の速度とすると、1 秒間に単位面積に衝突する分子の数 Γ_n は

$$\Gamma_n = (1/4) n V \quad \text{であり,} \quad (4.22)$$

一方、 $P = n kT$, $V = (8kT/\pi m)^{1/2}$, m は分子の質量
の関係があるので、

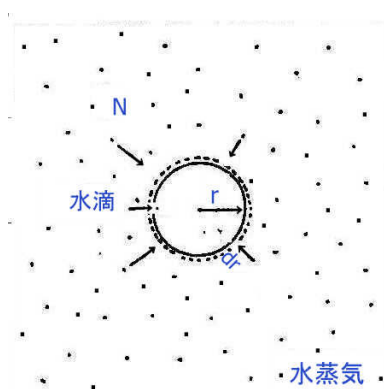
$$\Gamma_n = (1/4) (P/kT) (8kT/\pi m)^{1/2} = P/(2 \pi m kT)^{1/2} \quad (4.24)$$

$m = M/N$ M は分子量、 N はアボガドロ数である。

質量で表すと $\Gamma_m = m \Gamma_n$ となる。 (4.25)

3) 小さな液滴の平衡蒸気圧

水蒸気相と水滴相を比べると、水滴相には水滴の表面と体積が余分に備わっている。水蒸気が凝集す
ることで系のエネルギーは減少するが、水滴の表面は系のエネルギーを増大させる。



半径 r の水滴に dN 個の分子が凝結すると、水滴の半径が dr だけ
増大する。この時、分子1 個当りの表面エネルギーの増大は

$$[4 \pi (r + dr)^2 - 4 \pi r^2] (1/dN) \gamma = (8 \pi r dr/dN) \gamma \quad (4.26)$$

液体分子1 個の体積を v_l とすると、

$$v_l dN = 4 \pi r^2 dr \quad (4.27)$$

となるので、 (4.28)

$$8 \pi r dr/dN = 2v_l/r$$

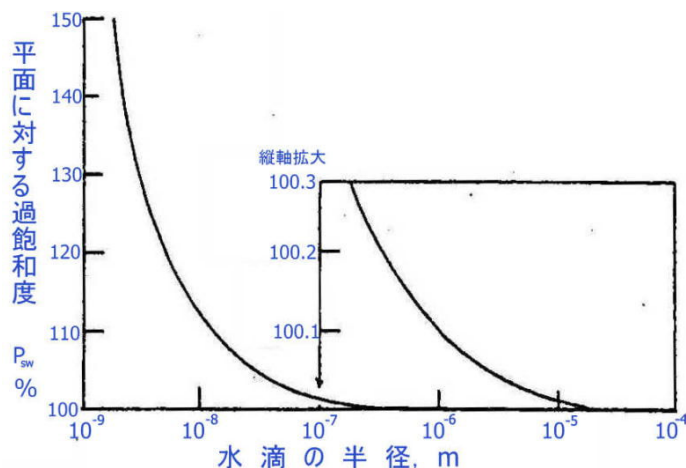
平面、つまり、 $r \rightarrow \infty$ なら体積が増加しても表面積は変わらないか
ら、表面エネルギーの増加は 0 である。

$$\mu_r^l = \mu_\infty^l + 2v_l \gamma/r \quad 2 \gamma/r = \Delta P \text{ (圧力増加)} \quad (4.29)$$

$$v_l = (\partial \mu^l / \partial P)_{T,N} \quad (4.30)$$

図4.3 液滴の蒸気圧

式(4.29)の第2項 $2v_l \gamma/r$ は $(\partial \mu^l / \partial P)_{T,N} \Delta P$ とみなすことができ



る。半径 r の液滴の蒸気圧 P_r は、 P_{sw}
をバルクの液体の飽和蒸気圧として、

$$kT \ln(P_r/P_{sw}) = 2v_l \gamma/r \quad (4.31)$$

$$P_{sw} = 2.341 \times 10^{11} \exp(-5399/T) \quad (4.32)$$

$T = 293K$ ($20^\circ C$)

$\gamma = 72.8 MJ/m^2$

$v_l = 3 \times 10^{-32} m^3$

$P_{si} = 2.34 \times 10^3 Pa$ ($= 17.5 mmHg$)

図 4.4 水滴の半径と過飽和度

4) 水蒸気圧 P から水蒸気の密度 ρ への変換表 4.3 水蒸気圧力 P から密度 ρ の計算

T, °C	T, K	P, Pa	ρ , g/m ³
0	273	w,i 611	w,i 4.85
-10	263	i 259.7	i 2.144
		w 268.3	w 2.358
-20	253	i 103.2	i 0.884
		w 125.4	w 1.708
-30	243	i 38.0	i 0.339
		w 50.9	w 0.454

この変換には、気体の状態方程式

$$PV = (M/m)RT \quad (4.33)$$

を使う。 M は水蒸気的全質量, m は水分子の一個の質量, R は気体定数 $8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, T は絶対温度であるから, 密度 ρ は

$$\rho = M/V = (m/R) (P/T) \quad (4.34)$$

となる。

ただし, $m = 18\text{g/mol}$, $P : \text{Pa} (= \text{N/m}^2 = \text{J/m}^3)$

である。

4.3 氷の膨張係数と氷震, 御神渡り (Ice rampart)

氷の膨張係数は大変大きくガラスの 10 倍, 金属の 2 ~ 3 倍である。このためある温度で金属面に密着させた氷でも, 温度を 20°C 程度下げると熱膨張係数の差によって, 界面の歪み(熱応力)が大きくなって, 凍着面が自然に剥離してしまうことがある。

始めの長さを l_0 , 温度を T とすると線膨張係数 α は

$$\alpha = (1/l_0) dl/dT \quad (4.35)$$

である。

理科年表から氷およびガラス, 金属の線膨張係数を表 4.4 に示す。

表 4.4 氷の線膨張係数

温度, °C	氷の線膨張係数, K^{-1}	各種材料の線膨張係数, K^{-1}
0	52.7×10^{-6}	ガラス $(8 \sim 10) \times 10^{-6}$
-50	45.6×10^{-6}	パイレックス $(3 \sim 3.6) \times 10^{-6}$
-100	33.9×10^{-6}	アルミニウム 20×10^{-6}
-200	0.8×10^{-6}	真 鍮 19×10^{-6}
		アクリル(PMMA) 80×10^{-6}

T.Andrews(1886) は $0 \sim -34.5^\circ\text{C}$ で氷の線膨張係数を測定して

$$10^6 \alpha = 88.79 + 3.800 \theta + 0.0665 \theta^2 \quad \theta : ^\circ\text{C} \quad (4.36)$$

を得た。

W.H.Sawyer(1911) の $-8 \sim -20^\circ\text{C}$ の測定では

$$10^6 \alpha = 69.6 + 1.85 \theta \quad \theta : ^\circ\text{C} \quad (4.37)$$

となっている。

南極大陸で観測される氷震は, 冬季の温度低下が氷体内に浸透するにつれ, 氷の収縮による張力が大きくなり, 表層の氷本体にクラックが発生することによって引き起こされる。(氷震はどの程度の深さのところで発生するか) 深さ 10m の雪温は年平均気温に相当する。クラックはこれより浅い表層で発生する。スケートリンクの製氷過程でも氷盤(厚さ 50mm 程度)にクラックが発生する。

湖水は氷温が低下すると収縮し, 亀裂が発生し, 温度が上昇すると膨張する。御神渡り (Ice rampart) は, 収縮と膨張の繰り返しによって小高く盛り上がった氷丘脈である。

気温の低下は氷を収縮させようとし, 氷の内部が張力状態となる。張力が大きくなれば氷に線状の割れ目が発生する。新たに現れた水面が寒気にさらされると, 開水面が薄い氷に覆われる。次いで, 気温の上昇につれ氷の温度も上昇し, 氷が膨張し, 薄い氷は壊される。このような収縮膨張と新しい

氷の形成の繰り返しによって、割れた氷の面がお互い押し合って盛り上が形成される。これが御神渡りである。長野県諏訪湖の御神渡りは 400 年以上にわたる発生日の記録があり、特に有名である。東海林明雄(北海道教育大学)は北海道の屈斜路湖や摩周湖に発生した巨大な御神渡りについて詳細な観察を行った。

4.4 氷の圧力融解 (pressure melting of ice)

氷は液体に比べ固体の方の密度が小さいため、圧力を加えれば融点が下がる氷点降下を生ずる。殆どの物質では液体が凝固して固体に変われば収縮し、液体の底に沈んでいくのが普通であるから、凝固によって膨張し、液体に浮くというのは氷の持つ特異な性質として着目されてきた。氷と同じ性質を持つ物質にはゲルマニウム、シリコン、ビスマス、ガリウム、アンチモンなどの半導体に属する物質がある。氷は水素原子核が電荷を運ぶ陽子半導体であり、半導体の仲間である。

平衡状態では液相と固相のギブスの自由エネルギーは等しい。単位質量について、ギブスの自由エネルギー G は次式で示される。

$$G = U + PV - TS \quad (4.38)$$

大気圧 (10^5 Pa) では、単位質量の水のギブスの自由エネルギー G_w と氷のギブスの自由エネルギー G_i は 0°C で等しい ($G_w = G_i$)。 0°C より低い温度では $G_i < G_w$ 、 0°C より高い温度では $G_i > G_w$ となる。 G の値の小さい方が安定だから、 0°C 以下では水は凍り、 0°C 以上では氷は融けて水となる。式 (4.38) の G を温度 T で微分すると、

$$dG_i/dT = -S_i, \quad dG_w/dT = -S_w \quad (4.39)$$

となるので、水と氷のギブスの自由エネルギーは図 4.5 のようになる。

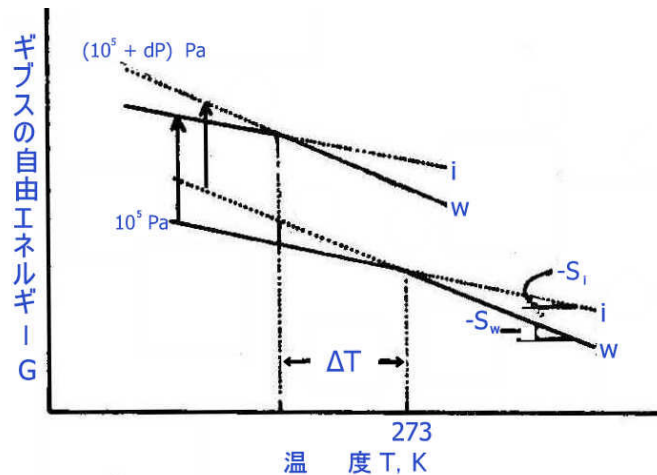


図 4.5 水と氷のギブスの自由エネルギー

水と氷に同じ大きさの圧力(静水圧) dP を余分に加えると、それぞれのギブスの自由エネルギーが増大する。式(4.38)を P で微分すると、

$$dG_i/dP = V_i, \quad dG_w/dP = V_w \quad \text{つまり} \quad dG_i = V_i dP, \quad dG_w = V_w dP \quad (4.40)$$

となる。同じ dP を加えても、氷では G の変化が大きく、水では小さい。単位質量の氷と水を扱っているから、 V_i 、 V_w はそれぞれ氷及び水の比容で、 $V_i = 1.09 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 $V_w = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ である。したがって、両者のギブスの自由エネルギーの差 ΔG_1 は

$$\Delta G_1 = (V_w - V_i) dP \quad (4.41)$$

0°C からの温度のずれを $\Delta T (< 0)$ とすると、 0°C から ΔT だけ温度の低い所での水と氷のギブスの自由エネルギーの差 ΔG_2 は

$$\Delta G_2 = (S_w - S_i) dT \quad (4.42)$$

となる。

dP だけ圧力を高めたとき、 dT の温度変化で新しい平衡に達する。つまり、

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 \quad (4.43)$$

したがって、式(4.41) = (4.42) において整理すると次の関係が導かれる。

$$dT/dP = (V_w - V_i)/(S_w - S_i) \quad (4.44)$$

エントロピー差は $dS = S_w - S_i = L/T^0$ (T^0 は 1 気圧での融点, 273K, L は融解熱 334kJ/kg) なので

$$dT/dP = (L/T^0) (V_w - V_i) = -7.5 \times 10^{-8} \text{ K/Pa} \quad (4.45)$$

を得る。式(4.44), (4.45)はクラジウス・クラペイロンの式である。

圧力融解の式は次のように導くこともできる。圧力 dP を加えることにより、温度が dT だけ変化して新しい平衡に達したと仮定する。

氷と水のギブスの自由エネルギー G の変化は

氷と水それぞれの単位質量当たり、

$$\text{氷について } dG_i = -s_i dT + v_i dP \quad (4.46)$$

$$\text{水について } dG_w = -s_w dT + v_w dP \quad (4.47)$$

と表される。

平衡状態では $dG_i = dG_w$ なので

$$\begin{aligned} dT/dP &= (v_w - v_i)/(s_w - s_i) \\ dT/dP &= (T/L) (v_w - v_i) \end{aligned} \quad (4.48)$$

氷の比容 v_i は密度(917kg/m³)の逆数、水の比容 v_w は密度(999.98kg/m³)の逆数であるから、氷の場合、 dP を Pa の単位で表して、

$$dT = -7.5 \times 10^{-9} dP \quad (4.49)$$

となる。

圧力による融解を生じさせるためには式(4.49)で定められる圧力を加えただけでは不十分で、融解のための熱が別個に供給される必要がある。圧力は融点を下げるが、圧力だけで氷が融けるではない。

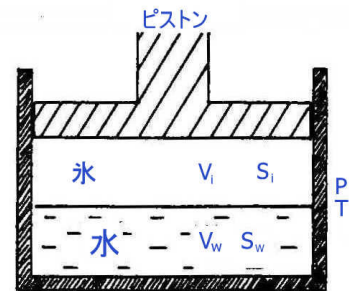


図 4.6 圧力融解

4.5 氷の昇華、蒸発ピット(evaporation pit)

氷の表面からは常に水分子が空気中に飛び出ており、一方空気中からも水分子が氷表面に飛び込んでいる。平衡状態では氷表面から出る分子と入射し氷に組み込まれる分子の数が等しい。乾燥状態では氷に入射する分子が少なくなるので、氷は昇華することになる。氷は水蒸気圧が一般に高いから、昇華しやすい。氷の温度を低くすると蒸気圧は小さくなり昇華もほとんど停止する。空気の乾燥（空気に含まれる水蒸気の除去）のため空気を液体窒素(沸点- 196 °C)で冷やす理由は、この温度では空気中の飽和水蒸気圧が著しく小さくなるからである。このとき余分な水蒸気分子は凝結して氷になる。

氷を真空容器中に入れれば容易に蒸発ピットが観察出来る。しかし、乾燥した空気中では氷の蒸発が進んでもピット(窪み)はできない。氷の表面にレプリカ液のような微細な穴を持つ膜を貼り付けて、昇華蒸発部を制限することで、穴付近の氷が昇華蒸発して窪みを形成、つまり、蒸発ピットが得られる。

南極大陸のように年間降雪量がごく僅かで、広大な雪氷の表面が大気にさらされているところでは、昇華は南極氷床全体の質量収支に重大な関係を持つようになる。

氷をとりまく空気の湿度が過飽和になると空気中の水蒸気が氷や他の物体表面に凝結する昇華凝結現象を生ずる。霜は空気中の水蒸気が固体面に昇華凝結した産物である。

氷の表面を多孔性の膜で覆うと昇華蒸発は膜にあいている穴の部分に限定されて発生する。氷の表面観察によく使用される二塩化エチレン（溶剤）にフォルムバールの粉末を溶かして作られるレプリカ液を氷表面に塗ると、溶剤が蒸発した後にフォルムバールの薄い膜が氷の表面を覆うように残る。

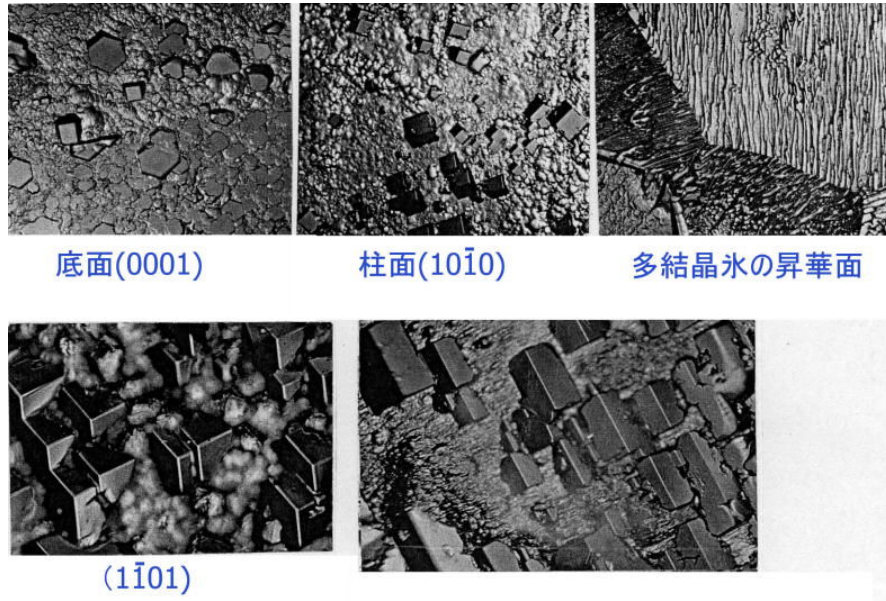


図 4.7 氷の蒸発ピット

この膜には $10\mu\text{m}$ 程度の穴が一面にあいていて、その穴を通して氷が昇華蒸発するために、結晶面特有のピット（窪み）が形成される。たとえば、底面(0001)には「六角形」のピットができる、一方、柱面(1010)には「目」の字を横に引き伸ばした長方形のピットができる。蒸発ピットはその形から氷の結晶面や結晶軸方位を推定できることから、氷の結晶学的観察によく使われる。

4.6 凝結係数 α

水面や氷面に衝突する水蒸気分子はその全てが表面に付着し、表面に組み込まれるわけではない。大半の水蒸気分子は表面で跳ね返って再び水蒸気相に戻ってしまう。衝突したもののうち何分の 1 が表面に組み込まれるかを表したのが凝結係数である。

空間から水や氷の単位表面に単位時間に衝突する分子の数 Z_n は空間の単位体積中の分子の数を n 、分子の平均運動速度を v として、

$$Z_n = (1/4)n v \quad (\text{注. 1}) \quad (4.50)$$

である。分子の平均速度 v は分子の質量 m と温度 $T(\text{K})$ の関数であり、

$$v = [8kT/(\pi m)]^{1/2} \quad (\text{注. 2})$$

気体の圧力 P は $P = n k T$ と表されるので、水の分子量 M 、アボガドロ数 N 、気体定数 R を用いると、

$$\begin{aligned} Z_n &= (1/4)n[8RT/(\pi M)]^{1/2} \\ &= NP / (2 \pi MRT)^{1/2} \end{aligned} \quad (4.51)$$

となる。

一方、水面や氷面から飛び出す分子数を Γ_n とすると、

(Γ_n は水面に衝突したもののうち、水面に組み込まれる分子数に等しく) 凝結係数 α は

$$\alpha = \Gamma_n / Z_n \quad (4.52)$$

となる。

水の場合、 α は小さく Alty(1933)によると $\alpha = 0.01$ である。

氷の場合、Kramers によると $\alpha = 1$ (4.53)

蒸発量 E は $E = \Gamma_n - \alpha Z_n$ (4.54)

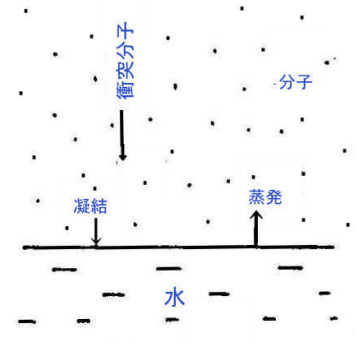
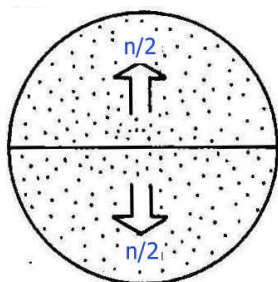


図 4.8 水の蒸数 α は発と凝結

と表される。



注1. 単位体積中の分子 n のうち、半分は上部、半分は下部へ向かうから、下部の壁面へ向かう分子は全分子数の半分 $n/2$ である。壁面に向かう分子が全て壁面に垂直に運動している場合には $(n/2)V_0$ が壁面に衝突することになる。しかし、実際の分子は下方のあらゆる方向に向かって運動しているから、壁面に衝突できる分子は V_0 よりもっと壁に近いところにある分子に制限される。

そこで、壁に向かう速度成分の平均値を求めよう。平均速度は以下の計算からわかるように $V_0/2$ となる。つまり、平均すると壁面から $V_0/2$ の距離にある分子が壁面に衝突できることになる。

式(4.50)の $1/4$ は $(1/2) \times (1/2)$ の意味であり、最初の $1/2$ は分子数の半分 $n/2$ を意味し、次の $1/2$ は速度の半分 $V_0/2$ を意味する。

点 P にある分子は半径 V_0 の球面のあらゆる方向に均一に飛んでいる。 Z 方向の速度成分の平均を \bar{V}_0 とすると、図の帯の面積は

$$(2\pi V_0 \sin \theta)(V_0 d\theta) \quad (4.55)$$

V_0 の鉛直成分は $V_0 \cos \theta$ であり、

球下面の面積は $2\pi V_0^2$

であるから、下面に向かう分子の平均速度を \bar{V}_0 として

$$\begin{aligned} \bar{V}_0 &= \int_0^{\pi/2} (V_0 \cos \theta) (2\pi V_0 \sin \theta) (V_0 d\theta) / (2\pi V_0^2) \\ &= \int_0^{\pi/2} V_0 \cos \theta \sin \theta d\theta = (V_0/2) \int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta d\theta \\ &= (V_0/2) [\cos^2 \theta / 2]_0^{\pi/2} \end{aligned} \quad (4.56)$$

が得られる。

注2. 分子の総数を N 個とし、速度が V と $V+dV$ の間にある分子数を dN とすると、 dN は次式で示される速度分布関数 $f(V)$ によって、

$$f(V) dV = (4/\pi^{1/2}) (m/2kT)^{1/2} V^2 \exp(-mV^2/2kT) dV \quad (4.57)$$

となるが、統計力学的考察から導かれる。

分子の平均速度 \bar{V} は $\bar{V} = \int_0^\infty V f(V) dV$ である。

上の $f(V) dV$ を代入すると、

$$\bar{V} = (4/\pi^{1/2}) (m/2kT)^{1/2} \int_0^\infty V^3 \exp(-mV^2/2kT) dV \quad (4.58)$$

ここで $\alpha = m/2kT$ において、積分項だけを示すと、

$$\begin{aligned} \int_0^\infty V^3 \exp(-mV^2/2kT) dV &= \int_0^\infty V^3 \exp(-\alpha V^2) dV = -\{[(1/2)\alpha^2 + (V^2/2)\alpha] \exp(-\alpha V^2)\}_0^\infty \\ &= 1/(2\alpha^2) = (1/2)(2kT/m)^2 \end{aligned} \quad (4.59)$$

となる。したがって、 \bar{V} は

$$\bar{V} = (4/\pi^{1/2}) (m/2kT)^{1/2} (1/2)(2kT/m)^2 = (8kT/\pi m)^{1/2} \quad (4.60)$$

の関係が得られる。

問題 $f(V)$ の最大値 V_M を求めよ。(答. $V_M = (2kT/m)^{1/2}$)

問題 300K における水分子の飛行速度を求めよ。ただし、 $k=1.6 \times 10^{-23}$ J/K。(答. 500m/s)

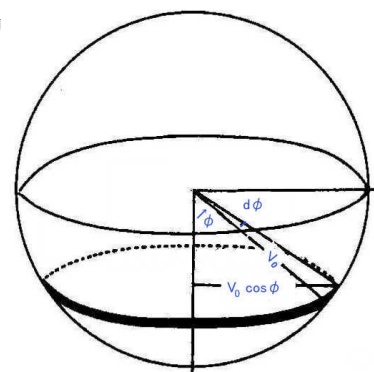


図 4.9 分子の運動

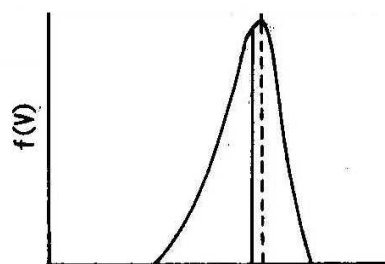


図 4.10 分子の速度分布

4.7 氷の転位ピット (dislocation pit)

前節で述べたフォルムバールの薄い溶液 (レプリカ液、濃度 0.05~0.1%) を氷の表面に塗ると、溶剤の二塩化エチレンが蒸発した後に薄いフォルムバールの膜 (溶質) が氷の表面を覆い、膜の穴から

氷が蒸発して、氷表面には結晶面を反映した幾何学的形状をした小さな窪みができることを述べた。氷の転位は底面(0001)に露頭をもつから、底面に予め薄いレプリカ液を塗って蒸発ピット、つまり、六角形の鏡面状窪みを作っておく。次いで、転位ピットを作るため、濃いレプリカ液(濃度 0.2~0.5%)を塗る。すると転位の部分の氷が溶媒である二塩化エチレンによって溶解されて、転位部分の氷に穴があく。そこにレプリカ液が浸透し、やがて溶媒の二塩化エチレンが蒸発すると、穴の部分にヒゲのように食い込んだ(角状のフォルムバール)をもつレプリカが得られる。このレプリカ膜は機械的に剥離するとヒゲがちぎれてしまうから、氷を昇華蒸発させ、自然に剥離するようにすれば、転位部分の露頭をもつレプリカを得ることができるであろう。

転位が運動しているとき、転位の露頭が溶解されながら痕跡を残して移動していくから、氷の表面には細長い溝(エッチチャンネル)が形成される。コマ撮り撮影(長時間間隔での連続撮影)映画を利用すれば、躍動的な転位の運動が認められる。

このように濃いレプリカ液は氷試料の転位の解析、転位の挙動の観察にも有効に使われている。

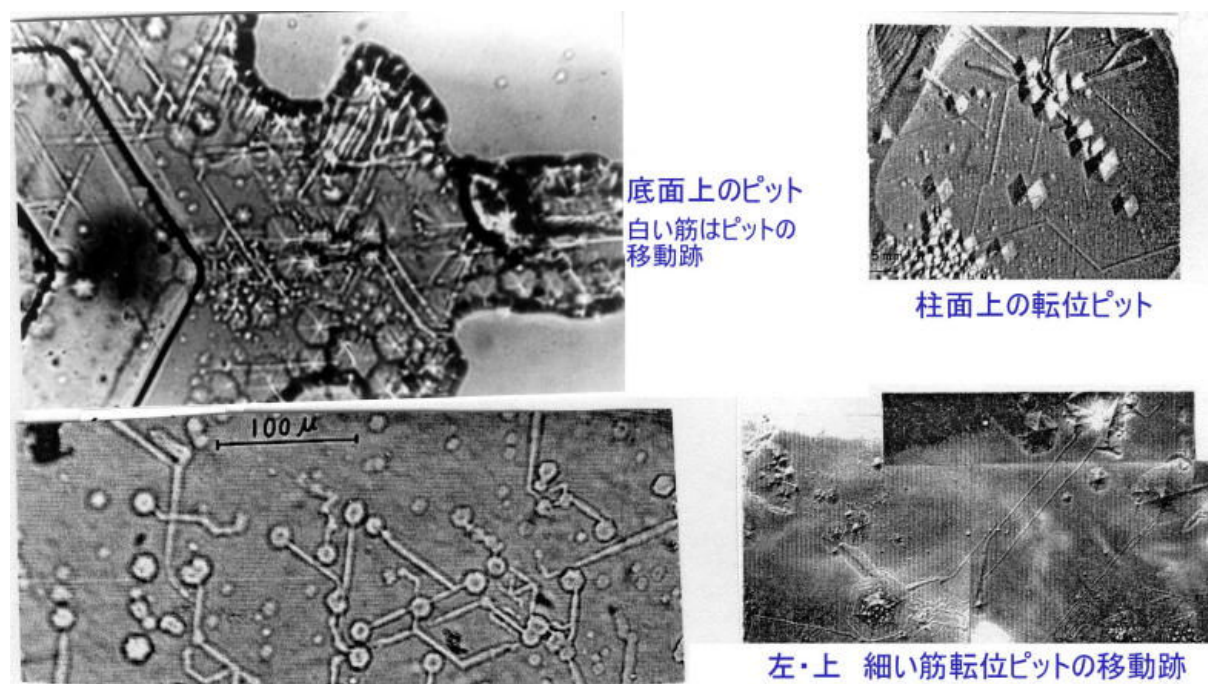


図 4.11 氷の転位ピット(黒岩大助)

黒岩は降雪雪結晶の底面(0001)が欠陥が少ないことに着目して、雪結晶表面に濃いレプリカ液を塗り転位の運動挙動や運動速度を調べた。

4.8 氷の焼結(sintering of ice)

氷粒子を接触させると、時間の経過につれ氷粒同士が結合を強めていく。氷粒を金属などの面に接触させても同じ焼結による付着現象が起こる。これは氷同士の接触部や金属などと氷の接触部がエネルギー的に安定なため(ギブスの自由エネルギーが小さい)、氷が接触部のまわりに集まって接触部が拡大し、結合形成つまり焼結が生ずると解釈される。熱力学的には接触部におけるギブスの自由エネルギーが周囲のギブスの自由エネルギーより小さい(安定)ことから生ずる氷分子の移動である。具体的には、氷では表面層を氷分子が移動する表面拡散、あるいは氷内部を氷分子が移動する体積拡散あるいは空間を通過して移動する水蒸気の蒸発と凝結などによって接触部に内部あるいは外部から氷分子が集まって、図 4.12 に示されるように太い結合が形成されていく。

氷粒の内部には第 1 章で述べたように格子点に水分子が欠けた状態、つまり、空孔が分子の個数

割合で 10^{-13} 程度，水分子 10 兆個当り 1 分子程度の割合で存在する。氷に圧力を加えると空孔の濃度は減り，逆に張力を加えると空孔濃度が増す。温度が高くなっても空孔濃度が増す。図 4.12 のよう氷粒間の接合部（ネック）は細くくびれており，張力が働いている。それゆえ，ネック部の空孔濃度は高く飽和水蒸気圧は低い。氷球の焼結に関してはわが国の黒岩大助および水野悠紀子の詳細な実験による研究があるので以下，それらに基づいて紹介する。

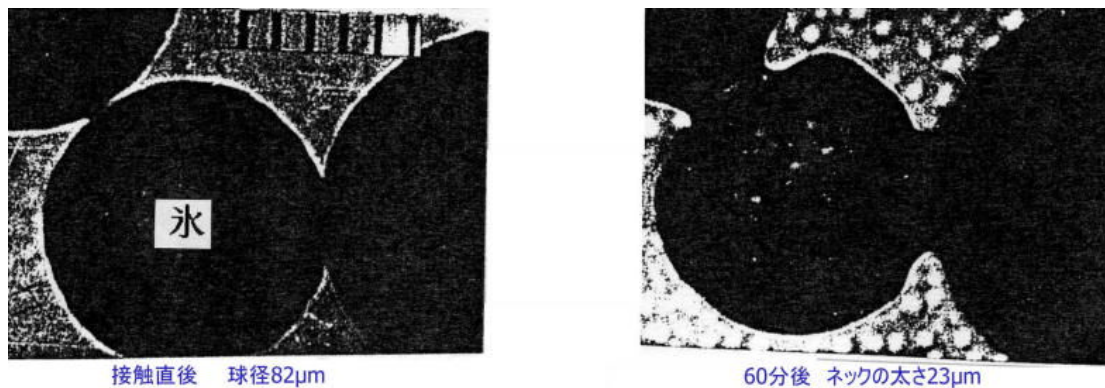


図 4.12 氷同士の焼結(黒岩, 1960)

空孔に着目すると空孔濃度は張力の作用するネック部で多く，氷の表面張力が圧力となって作用する氷球部では少ない。空孔は濃度の高いネックから氷体の中へ広がるように拡散したり，ネック部から表面層内を拡散したりする。ネックでの空孔濃度が平衡濃度より減少している間，ネック部では新しい空孔の生成が継続し，空孔の拡散を持続させる。氷体中に拡散した空孔はやがて表面に達し消失する。空孔は格子点の分子一個が消失した隙間である。空孔が移動することは，それと逆方向に水分子が移動することと等価である。このようにしてネックが太くなっていくのが体積拡散 (Volume diffusion) である。

ところで，空孔は表面層にも形成され，ネック部から氷球の表面に沿った空孔の拡散も起こる。これは表面拡散 (Surface diffusion) と呼ばれる。この場合の表面とはある厚さをもった表面層を意味する。表面層にも空孔が存在し，温度が高くなれば空孔濃度は増し，張力を受けても空孔濃度が増す。逆に圧力を受ければ空孔濃度は減少する。

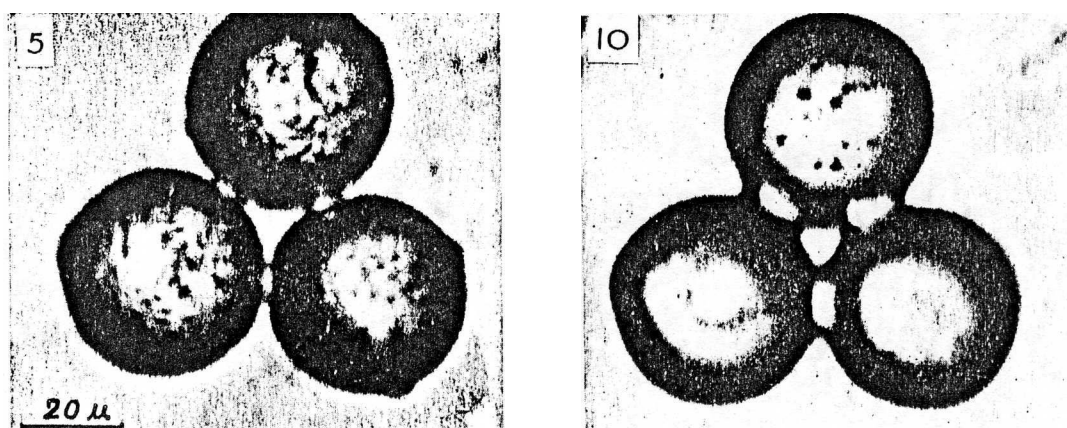


図 4.13 ケロシン(灯油)中での氷球の焼結 左は開始 35 分後，右は 1369 分後(黒岩, 1960)

黒岩は正の曲率の氷球面は飽和水蒸気圧が高く，負の曲率のネック部の飽和水蒸気圧が低いことから水蒸気輸送による焼結も検討したが，吉田順五の理論に基づく計算ではその寄与が小さいこと，氷球をケロシン中に浸すことで水蒸気輸送を遮断しても図 4.13 に示されるように焼結が進行する結果

を得て水蒸気輸送の寄与は無視できるものとした。

氷粒間の焼結過程では空孔の拡散に基づく体積拡散や表面拡散が重要な働きをしているといわれる。黒岩の研究には中谷宇吉郎教授から提供された Kingery の未発表論文の寄与がある。その論文の中に球形の氷球を作成する方法(液体窒素に水滴を落下させて氷球を作る方法)が記述されていて、均一な氷球を作れるようになったことでネックの太さの変化を正確に計測でき焼結の理論に照らして焼結機構を決定できたからである。さらに都合の良いことに水滴に溶けていた気体成分が微細な気泡となって氷球内に分散し、氷内部の変化が可視化され、定性的議論の助けとなったことである。

二つの粒子の接触部のくびれの大きさ(直径)を x , 時間を t とすれば, 一般に冶金学や窯業方面では

$$x = t^{1/n} \quad (4.58)$$

で表され, 指数 n の大小によって成長機構が分類される。

$n = 2$ 粘性流動, 塑性流動

$n = 3$ 蒸発-凝結(飽和蒸気圧の差に基づく水蒸気の輸送, くびれ部に水蒸気が凝結してネックが成長する)

$n = 5$ 体積拡散(氷内部の空孔を媒介としてくびれ部に質量の輸送が起こる)

$n = 7$ 表面拡散(表面層の空孔を媒介としてくびれ部に質量の輸送が起こる)

経過時間 t に対するネック太さ x の変化から n の値を見積もることによって焼結の機構が特定される。Kingery は直径 0.1mm 以上の大きい氷球を使い, 焼結機構を表面拡散としたが, 黒岩の実験は直径 0.1mm 以上では Kingery と同じ結果であったが, 直径 0.1mm 以下の小さい氷球に対しては -10°C 以上の高温では体積拡散, -20°C 以下では表面拡散, $-10\sim-20^{\circ}\text{C}$ で体積拡散から表面拡散へ徐々に移行するという結果であった。

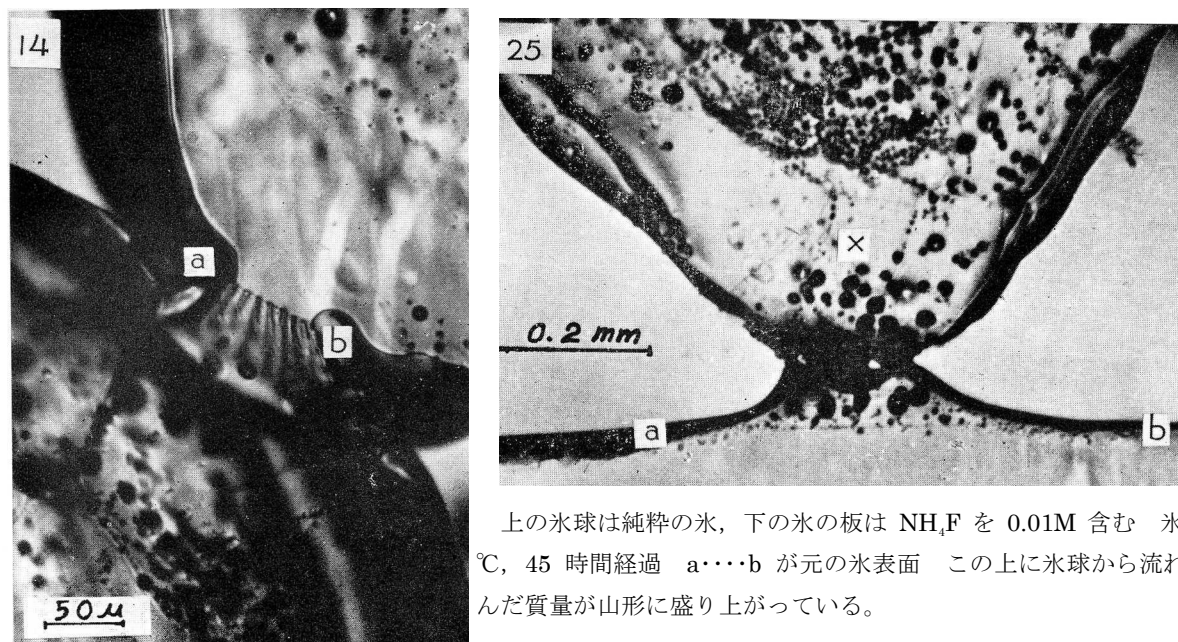


図 4.14 純氷球間の焼結, -4°C , 41 時間 (黒岩大助提供)

くびれのところに 7 本の細長い気柱が並列に並んでいる。ice-bond の成長に伴ってくびれの部分に気泡が集結して並列に並んだと思われる。

図 4.14 の薄片断面に認められる細長い気泡列の配置や, 球形気泡の配列模様は体積拡散によってネックが形成されたことを強く暗示する。気泡表面は空孔の sink(吸い込み口)として作用するから急速凍結で作った氷球は氷体内に多数の空孔の吸い込み源を持つことになり焼結を促進する作用を果

たしたと思われる。黒岩は定性的、定量的に焼結の機構を探究し、体積拡散や表面拡散の寄与を明らかにした。

その後、Hobbs と Mason(1967)は Kuczynski(1949)の焼結の理論を氷のように蒸気圧の高い物質にそのまま適応することはできないと考えた。次の焼結の式が提案されていることを水野悠紀子が詳記している。以下、水野の論文からの引用する。

$$(\bar{x}/R)^{\delta} = [B(T)/R^3]t \quad (4.59)$$

$$B(T) = \{kT \beta / (P_0 m D_G) + L_s^2 m \beta / (K k T^2)\}^{-1} \quad \text{蒸発一凝固 (Hobbs \& Mason)}$$

$$B(T) = D_v \quad \text{体積拡散 (Kuczynski)}$$

$$B(T) = (4 \delta^3 / y_s) \nu \exp[-(W_s + U_s)/kT] \quad \text{表面拡散 (Cabrera)}$$

k : Boltzman 定数, β : 氷の密度, P_0 : 平板氷の飽和水蒸気圧, δ : 分子間距離, m : 分子の質量, K : 水蒸気の熱伝導度, D_G : 平衡蒸気圧中での水分子の拡散係数, L_s : 蒸発の潜熱, y_s : 吸着分子の平均移動距離, D_v : 氷結晶の体積拡散定数, ν : 表面分子の振動周波数, W_s : 結晶表面上の孤立分子の蒸発エネルギー, U_s : 拡散のための活性化エネルギー

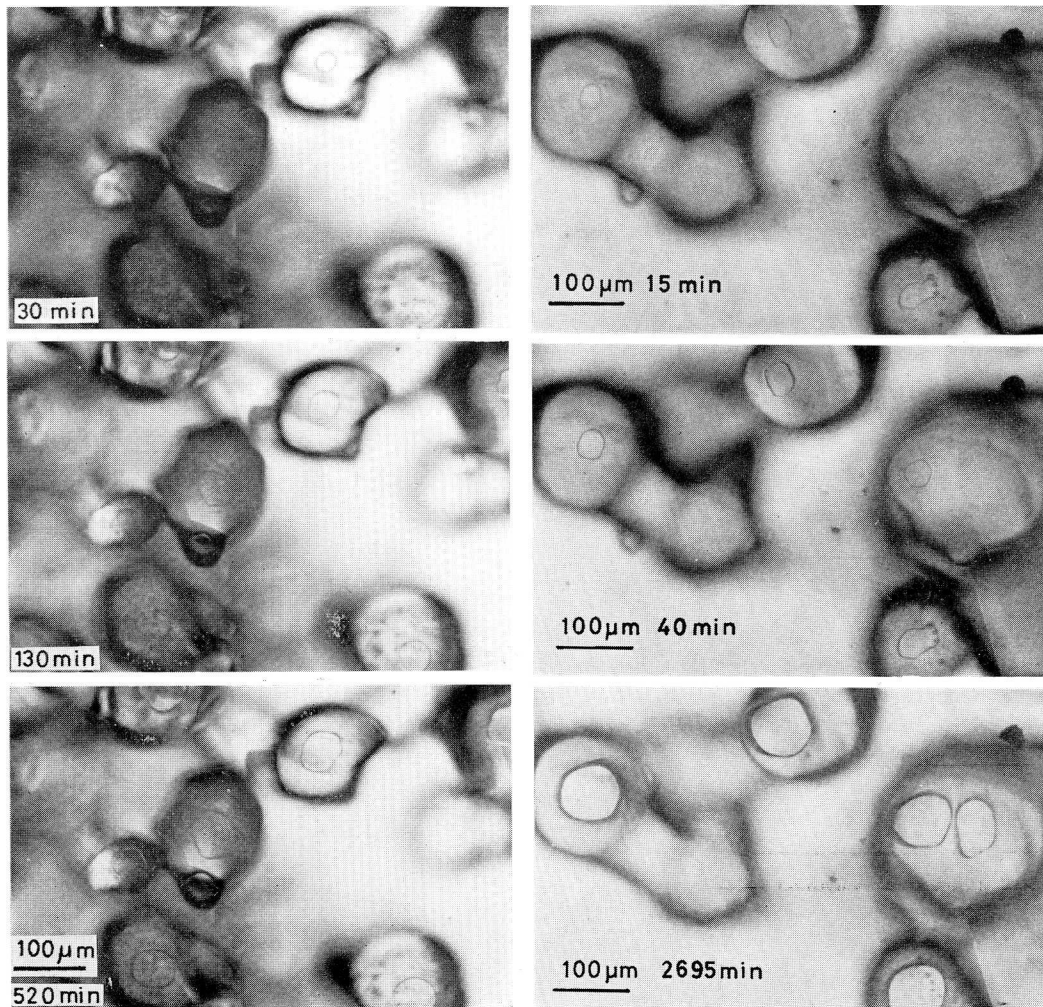


図 4.15 左 : ガラス板と氷球の付着, 右 : 氷板と氷球の付着 (水野, 低温科学, 1979)

水野は「氷球と氷板」の焼結にくらべ「氷球とガラス板」との焼結の方が早い結果(図 4.15)を得て, $n=5$ であったが蒸発一凝結の機構に近いことを述べている。用いた氷球は黒岩と同じ液体窒素に水滴を滴下する方法で作られたが, -5°C に 2 週間以上焼鈍している。この間に凍結の際に発生した気泡がどのように変形したのか, 黒岩が焼結機構を判定する手がりとした気泡の配列模様などが水

野の観察では触れられていない。付着面の微細気泡の模様がどうなっているのか興味が持たれるところである。黒岩のケロシン中での焼結の進行は体積拡散あるいは表面拡散の寄与を明瞭に示したものであり、ネック部の薄片観察は氷の内部を通しての物質輸送を強く暗示している、蒸発－凝固が主要な役割を果たすのかどうかを判定するには現象論的な詰めも欠かせない。

4.9 氷の内部融解 (internal melting of ice)

氷点下の気温のもとで、氷が強い太陽放射などにさらされると、表面は凍ったままなのに氷の内部が解けることがよくある。日本の南極観測隊は白夜の続く夏には海氷面に形成された内部融解（パドル）の水（真水）を汲み上げて生活用水としたことがある。北国の冬の終わり頃にも、雪面に内部融解が頻繁に発生するのが認められる。夜間の放射冷却による凍結などで凍しみ渡った雪面は内部融解した空洞を保存していることもある。よく晴れた早朝、雪原を人は縦横無尽に走り回ることが出来る。

上のような内部融解の他に 0°C の氷に光を照射したときの内部融解がある。伝導による熱は 0°C の氷の内部へは浸入できない。氷はプラスの温度に対して完璧な断熱材となる。しかし、光のエネルギーは氷の内部に浸入できる。氷の内部に不純物や格子の乱れた部分があると、そこに光のエネルギーの一部が吸収される。このときできる融解像は氷の結晶底面にでき、円形や樹枝状の結晶のような形になる。氷が解けると体積が減少するから、円板状の融解像の中に小さな円板状の真空泡（水蒸気）

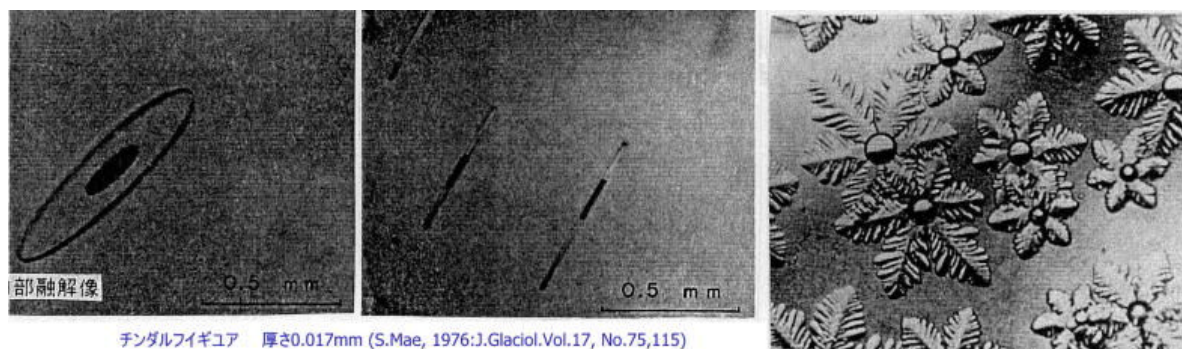


図 4.16 氷の内部融解（小さい黒い円板は蒸気泡、大きい円板が融け水）

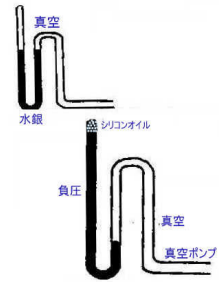
部分もできる。水蒸気は真空の屈折率と同じ 1 に近く、氷の屈折率 1.31 とは著しく異なる。そのため水蒸気の部分は図 4.16 のように黒く見えることがある。しかし、融け水と氷の屈折率の差は 0.02 程度と極めて小さいから、よく注意して観察しないと融け水と氷の境界、つまり、内部融解像は見分けられない。内部融解像は透過光でも反射光でも観察されるが水泡と蒸気法の明暗は逆転する。水面に発生する円板氷の観察に使われた影写真の方法（荒川淳）で氷の平板に光を照射した観察も効果的である（中谷宇吉郎雪の科学館で体験できる）。

次に氷が冷えて内部融解部分が再凍結すると、微小な空洞が残ることがある。空洞部分はやはり結晶底面内にあり、形状は肉薄の六角形で鏡のように平らな面になっている。空洞が生ずるのは始め歪んでいた部分が規則的に再配列するために、隙間が生ずるのだと一部に言われてきた。しかし、中谷の内部融解に関する詳細な研究によると、再凍結過程の膨張圧により微小クラックが発生し、そこに水の一部が染み込むように失われるために、隙間が生ずることが示されている。

内部融解では、「氷－水－水蒸気」3 相の共存する状態となる。このことから「内部融解」＝「三重点」として、温度は 0.01°C 、圧力は 610Pa になっていると誤解されがちである。内部融解像内の水は負の曲率をもって水蒸気と接しているから、水蒸気と水の圧力は異なっており、三重点とは異なる。大事なことは三重点（大気は存在しない）ではお互いが 610Pa になるということである。

負の圧力は存在するか？

圧力を小さくしようとして真空ポンプで排気を続けると、圧力は低くなり、限りなく零に近づく。どんなに強力なポンプを用いてもマイナスの圧力は作れない。それでは負の圧力は存在しないのだろうか？ 負圧は存在するのである。U字型真空計にシリコンオイルのようなガラスに親水性作動媒体を使い、真空に引くと容易に負圧が実現される。厚さ、0.007mm という極めて薄い油膜でブロックゲージを密着する場合、油膜の内部には強力な負圧が発生する。そのためブロックゲージを油膜面に垂直な方向に引き離すことは通常できないから、横に滑らせて分離する。氷の分野でも微細な内部融解像や復氷過程におけるワイヤー後面に発生する気泡の周りの水は負圧になっている場合がある。

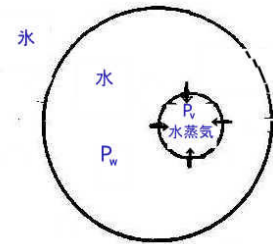


1) 内部融解像内の水蒸気泡、融け水の圧力

図 4.17 のように円板状の水蒸気泡内の圧力は 615Pa であるが、水蒸気泡は水の表面張力 $\angle P$ を受けて、押し潰されてしまう。蒸気泡が存在することは水に張力 P_w (負圧) が働いていて、次式のように

$$P - P_w = 615 \text{ Pa} \quad (4.60)$$

となって、「水蒸気の圧力」 $P_v=610\text{Pa}$ と水(圧力 P_w) が水蒸気に及ぼす圧力 $\angle P + P_w$ とが釣り合っているからである。表面張力で押しつぶされようとする蒸気泡を水の張力が保護している。



氷の内部融解によってとけ水が発生する場合、融けた空間 dV を隙間なく埋める。水は張力状態となり、体積 V

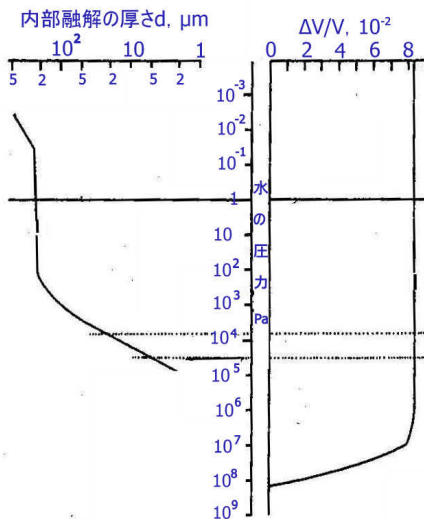


図 4.18 内部融解水の圧力

は減少しようとする。もし、蒸気泡の発生がなければ、水の圧縮率 κ に基づく圧力 P_w を生ずる。

$$P_w = -(1/\kappa) dV/V \quad (4.61)$$

体積変化 dV は氷の密度 ρ_i 、水の密度 ρ_w 、とけた氷の質量 M を用いて

$$dV = M/\rho_i - M/\rho_w = V(1 - \rho_i/\rho_w) \quad (4.62)$$

と表されるので、結局、

$$P_w = -\kappa (1 - \rho_i/\rho_w) \quad (4.63)$$

となる。

負圧 P_w が水に働く。ただし、 $\kappa=0.46\text{GPa}^{-1}$ 、 $\rho_i=917\text{kg/m}^3$ 、 $\rho_w=10^3\text{kg/m}^3$ である。

この強大な張力 P_w によって水の内部に亀裂が発生する。その亀裂が蒸気泡に相当することはいうまでもない。水の表面張力のため蒸気泡は円板状となるのである。気泡の主曲率

r_1 は図から即座に知れるが、厚さ方向の曲率 (つまり

r_1 に直交する方向の主曲率) r_2 は厚さ方向の境界の形状が判明しないと決定できない。

(i) $r_2 = \infty$ と仮定したときは、

$$1/R = 1/r_1 + 1/r_2 = 1/r_1 \quad (4.64)$$

$$\Delta P = \sigma/r_1 \quad (4.65)$$

となり、 $r_1=0.1\text{mm}$ のとき $P=760\text{Pa}$ 、 $r_1=0.01\text{mm}$ のとき $P=7600\text{Pa}$ となる。

(ii) $r_2 = d/2$ (d は水膜の厚さ) と仮定したときは、

$d \ll r_1$ なので



図 4.19 $r_2 = \infty$



図 4.20 $r_2 = 2/d$

$$1/R = 1/r_1 + 1/r_2 = 1/r_2 = 2/d \quad (4.66)$$

となる。したがって、

$$\Delta P = 2\sigma/d \quad (4.67)$$

が導かれる。この場合、水の圧力は気泡内の圧力より $\Delta P = 2\sigma/d$ だけ小さくなる。したがって、水の圧力は P_w は

$$P_w = 615 - \Delta P = 615 - 2\sigma/d \quad (4.68)$$

となる。 $\sigma = 0.076\text{N/m}$ なので、 $d = 0.01\text{mm}$ の場合、 $\Delta P = 1.52 \times 10^4\text{Pa}$ となる。この場合、水には -0.15 気圧程度の負圧が働いていることになる。以上の説明から、「(内部融解)=(三重点)」は誤りであることも納得できるであろう。

2) 温度

水蒸気泡と氷の接触面は平面(円板面)であり、圧力が 610Pa であるから、温度は三重点に等しい 0.01°C となる。

融け水と氷の接触面のうち平面(円板面)の圧力は式(4.61)で与えられるから、円盤が薄いときは負圧となり、融点上昇 $T = AP$ (A はクラジウス・クラペイロンの係数) $= -7.5 \times 10^{-8} P_w$ となる。

融け水の側面の氷表面の圧力は $P_w = 615 - 2\sigma_w/d - 2\sigma_{iw}/d$ なので、融点上昇となり

$$T = AP_{iw} = -7.5 \times 10^{-8} (615 - 2\sigma_w/d - 2\sigma_{iw}/d) \quad (4.69)$$

となる。

3) 融け水、水蒸気泡の各体積

融けた水の体積と半径を V_i , R , 水の体積を V_w , 水蒸気泡の体積と半径を V_v , r , 円盤状に融けた氷の厚さを d , 質量を M とすると、

$$M = \rho_i V_i = \rho_w V_w \quad (4.70)$$

$$V_w = \pi D(R^2 - r^2)d, \quad V_v = \pi r^2 d, \quad V_i = \pi R^2 d \quad (4.71)$$

の関係があるので、

$$V_w = (\rho_i / \rho_w) V_i, \quad V_v = V_i - V_w = [1 - (\rho_i / \rho_w)] V_i \quad (4.72)$$

$$\rho_i R^2 = \rho_w (R^2 - r^2), \quad R = [\rho_w / (\rho_w - \rho_i)] r = 3.47r \quad (4.73)$$

の関係が得られる。

内部融解の水の負圧、水に接する氷の表面も負圧になることを述べた。負圧は融点上昇を生ずるから、水に接する氷面の温度が高く、蒸気泡に接する氷面の温度は低い。氷の周辺部の温度が最も高い。熱は温度の高いところから低い部分へ流れるから、熱流を考えると、内部融解の観察結果とは逆に周辺部が凍り、円盤部が融ける傾向になる。外部から光エネルギーを加えた時、なぜ厚さ方向ではなく、周縁方向に(円盤を広げるように)融解が進むのだろうか? 光エネルギーが周縁部の水・氷界面の氷部分に直接吸収され、融解が生ずると考えざるを得ない。直観的には光エネルギーが水に吸収され、昇温した水温によって氷が融けるとするのが考えやすい。しかし、その場合には融点の高い周縁部は解けにくく、円板面が融けやすいはずである。もし、円板面が融ければ、厚さを増すはずだから、実際の観察に合わない。このように問答を繰り返していくと、光エネルギーが直接氷に吸収され、周縁部の氷が融けるという推論にたどりつく。

4.10 氷の透水係数

氷河の氷は融解期になると氷体内の三叉境界を水が流れるようになる。 0°C で氷が水と共存することになり、氷のいたる所が平衡を保つように変化する。氷結晶粒の境界には線状の三叉境界、面状の結晶境界、点状の四叉境界などがある。特に氷体は三叉境界の網目で覆われている。この網目のように張り巡らされた三叉境界が水路となって氷体内を水が移動するのである。

三叉境界では力の釣り合いも成り立っている。水と氷の界面張力を γ , 水路の二つの壁の作る角度を θ , 結晶粒界のエネルギーを γ_c とすると

$$2\gamma \cos(\theta/2) = \gamma_g \quad (4.74)$$

水路では水と氷が平衡にある。平衡温度 ΔT は

$$\Delta T = - \text{AdP} \quad (4.75)$$

A は Clausius-Clapeyron の定数である。水路(半径 r)網の管壁の氷に働く圧力 dP は

$$dP = 2\gamma/r \quad (4.76)$$

r は主曲率半径である。

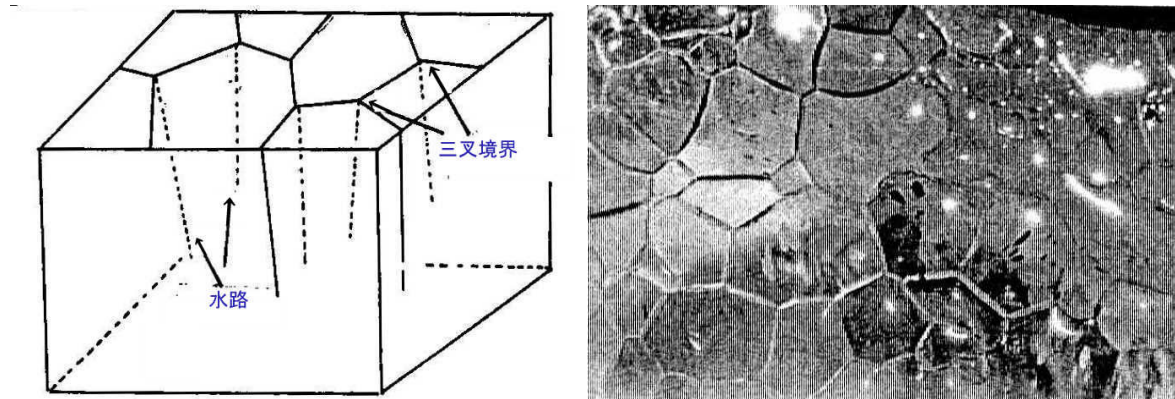


図 4.21 氷の中の水路

雪室・氷室の利用

本章では氷の融解熱については述べなかったが、氷の融解熱は 334J/g で塩化ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、アンモニアに次いで大きい。この大きな融解熱を持つ氷は冷熱源として古くから活用されてきた。

21 世紀に入り地球人口の増加、生活水準の向上に伴って、自然環境が変わり、人為的に放出される熱や温室効果ガスの放出が増大した。その結果、地球温暖化が進行して、日本では夏の冷房期間が長くなった。生活の快適性を求めて冷房需要が増えている。豪雪地には厄介者の雪を何とかできないか、たとえば、夏まで保存して冷房に使えないか、農産物長期保存の冷熱源として使えないといった願望を持つ人も少なくない。歴史的には電気による冷房が始まるはるか以前から冬の雪を集めて巨大な雪山などを作って保存され、夏場には冷却用や食用として利用された時期や雪室の中に農産物が保存された時期がある。日本の経済発展の原動力の一つとなった絹糸生産では養蚕が盛んにおこなわれ蚕を年間を通して効果的に育てるために、蚕を雪室内部に保存することが行われた。餌となる桑の葉を与えれば年間何回もの蚕を飼育でき、絹糸の生産量を増やすことができた。

氷の保存は奈良県の氷室後で 1000 年以上前から行われていた。地表面から掘った穴に萱を敷いて氷を乗せ、氷の上にも萱などを被せて断熱した。大正時代に入ると巨大な雪山が豪雪地に作られるようになった。それらの雪山も機械による製氷が行われるようになってすたれていったが、近年、断熱材の進歩、冷房需要の増大もあって冷熱源として雪や氷の活用が進むようになった。

4.11 復氷 (regelation of ice)

氷の圧力融解の例として復氷がある。復氷は融けつつある氷に細いワイヤーをかけ、両端に錘をつるすとワイヤーが氷の中に貫入してゆく、周囲はプラスの温度環境にあり、冷却源がないにも拘わらず通過面が再び氷で埋まるという不思議な現象である。復氷現象が多くの科学者の興味を引きつけたのは、冷却源の存在しない環境のもとで一度融けた水が再び凍ってしまうということにあった。復氷の主たる機構が圧力による氷点降下とそのために発生する熱流による氷の融解、および融け水のワイヤー後面への流れ、ワイヤー後面で圧力から解放された水の再凍結とそれに伴う潜熱発生、この潜熱が

ワイヤー前面へ輸送されワイヤー前面での氷の融解という、「熱と水」の流れが初期段階から予想されていた。ワイヤーは氷が融けた分だけ貫入する(熱流支配)とも解釈できるし、水が後面に輸送された分だけ貫入する(水流支配)とも解釈できる。

貫入速度が駆動圧力、ワイヤーの熱伝導率、ワイヤー太さなどに依存することは容易に推測できる。しかしワイヤーと氷の間に発生する圧力と水膜の厚さ、その分布が不明なため、貫入速度に関するいろいろな実験が行われ、いくつかの理論が提出されてきた。ボトムレー(Bottomley, 1887)は金網上の氷塊上面に錘を載せ放置した。氷の底は網を通り抜け下端に現れていた。網は氷の中に埋まっていた、網を取り外すことができなかった。網の通過部は空洞ではなく氷で埋まっていたのである。ボトムレーの観察は最初に述べたようにこの現象は圧力融解・再凍結によると考えた。その後、オースチン(Ornstein, 1903)がワイヤーの貫入速度を理論的に導いた。ワイヤーは氷が融けた分だけ貫入する

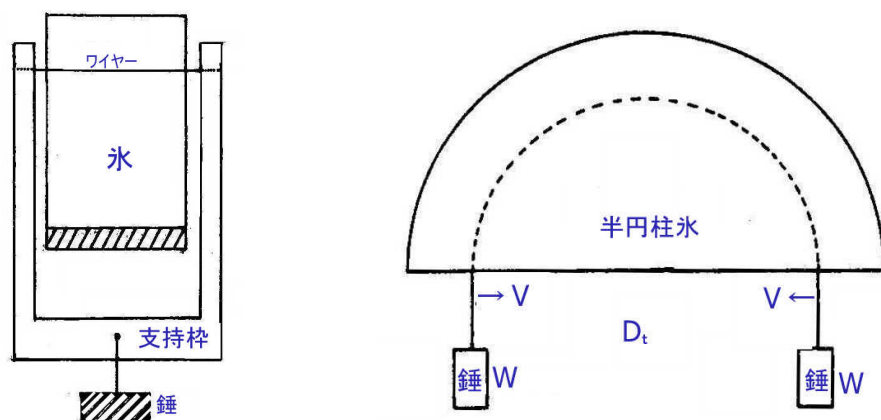


図 4.22 融けつつある氷へのワイヤーの貫入(左：定常法、右：非定常法)

のだから、ワイヤーの断面で見ると貫入方向(z 軸方向)の熱流は断面のどの部分でも等しい。熱は断面の等温線に垂直(z 方向)に流れるのだから熱流が等しいことは温度 T が $T = T_0 + \alpha z$ の直線分布 $T = \alpha A \cos \phi$ の形(A はクラジウス・クラペイロンの係数、 ϕ はワイヤーの中心を原点とし z 軸からの角度)になっていることを意味する。オースチンは水・氷界面は圧力融解温度 $AP_0 \cos \phi$ 、水膜内、水・ワイヤー界面およびワイヤー内の温度分布、界面での温度の連続の条件、熱流の連続の式および水膜流にはナビエ・ストークスの式を適用し、ワイヤーの貫入速度を与える式、水膜厚さを与える式を導いた。ただし、ワイヤーのまわりの水膜厚さ d は一様であると仮定された。ナイ(Nye)は熱流に着目し、ワイヤー後面の水膜→ワイヤー→水膜→水・氷界面へ流れる熱流とワイヤー後面から氷を通して氷・氷界面へ流れる熱流が電気抵抗線の組み合わせの中を流れる電流に類似していることから、熱伝導率の逆数を熱抵抗率として熱流 Q (ワイヤーの単位長さに流れる熱流、 W/m)つまり貫入速度 V を求めた($Q=2aVL$, a はワイヤーの半径、 L は氷の融解熱)。これらは同じ結果を与えたが、実験結果とは必ずしも一致しなかった。

ワイヤーの貫入速度は荷重を大きくすれば速くなり、熱伝導の悪いナイロン線に比べ熱伝導の良いステンレス線の貫入速度が速く、クロメル線やコンスタンタン線よりさらに熱伝導の高い銅線での貫入速度が速く定性的には理論は実験結果に適合するように思われたことから、熱流を中心とした復氷説が容認されてきたといえる。

熱流説だけでは不十分だと認識されるようになるのは熱伝率の異なる広範囲のワイヤーについての実験から貫入速度 V に極大の現れること、および最大駆動圧力を一定になるようにしてワイヤーの太さ ϕ の効果を調べた結果が熱伝導率の効果が小さいことの他に熱伝導率の小さいナイロン線やステンレス線と同じように熱伝導の大きい銅線でも V は ϕ に逆比例する結果が得られたことによる。これらの結果は水膜流が主として貫入速度を決めていることを示唆していた。

復氷現象の議論では長い間、ワイヤー下面での圧力による氷点降下とそのためが発生する熱流およびその熱流による氷の融解によってワイヤーが貫入すると考えられてきたために、ワイヤーの太さの効果や水膜厚さや水膜の粘性については注意が払われなかった。しかし、最新の研究では水膜流の重要性が認識され、ワイヤー貫入の生ずる原因は熱流によるワイヤー下面の氷の融解であるが、その融け水のワイヤー後面への流れが貫入速度に支配的役割を果たすことも明らかにされた。水膜厚さや水膜の粘性係数の決定も試みられるようになった。

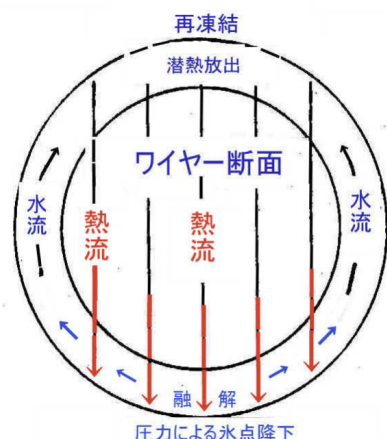


図 4.23 復氷の機構

解け水がワイヤーの側面を上に向かっていく間に水の圧力が三重点あるいは負圧に達し、水中に真空泡（水蒸気泡）が発生する。顕微鏡でワイヤーの後面を観察すると微細な気泡が湧き上がる雲のように発生するのが認められる。氷が解けて水になる際には体積が減少する。熱伝導率の大きい銅線ワイヤーの場合、通過跡の再凍結氷部には水泡も観測されるが、このことは水泡が完全に凍結したときに膨張するはずの体積増加分が欠損することを意味する。

つまり、その場合ワイヤー後部の水が常に体積の一部を失っているわけで、ワイヤー後面が負圧状態に達することは十分ありうることである。

復氷に関する画期的な実験法が Drake & Shreve (1973) によって導入された。彼らは半円柱状の氷にワイヤーをかけ両端に錘を付けた。ワイヤーは半円形を描きながら氷の中に貫入し、錘りは一定速度で接近していった。この実験方法は復氷の発生する氷の接触面以外には支持部がない点で画期的であった。さらに、圧力が連続的に変化する過程で復氷速度などを決定できる点も優れていた。

蒸気泡が水膜内にあるときは、水と蒸気泡は力学的に平衡しているが、蒸気泡と氷が平衡状態にあるとは限らない。

蒸気泡発生の機構として負圧がある。氷の一部が融けて水に変わる際に体積が減少する。しかし、氷の内部の水は自由表面を持たないから、水は膨張状態となり、負圧にならなければならない。この負圧によって水膜に微細な亀裂つまり蒸気泡が発生する可能性がある。以下の論議からワイヤーの背後に発生する気泡はこの負圧によって引き起こされていると解釈される。

ワイヤーの貫入によって発生している水の質量を M とすると、その水に対応する氷の体積 V は氷の密度を ρ_i として $V = M/\rho_i$ 、水の圧縮率を κ とすると、水の圧力 P は

$$P = -(1/\kappa) \cdot [(\rho_i^{-1} - \rho_w^{-1})/\rho_i^{-1}] \quad (4.77)$$

で与えられる。

実際の水膜はワイヤー前面（下面）は圧縮、ワイヤー後面（上面）が負圧となるので、単純ではないが、気泡を発生させる程度の負圧があるかどうかを検討することは出来るであろう。

$\kappa = 4.66 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, $\rho_i = 917 \text{ kg/m}^3$, $\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$ を代入すると、

$$P = -1.78 \times 10^9 \text{ Pa} \quad (4.78)$$

となる。

蒸気泡の半径を r 、水の表面張力を σ ($= 7.6 \times 10^{-2} \text{ N/m}$) とすると、蒸気泡内の圧力 ΔP は負圧となり、

$$\Delta P = -2 \sigma / r \quad (4.79)$$

となる。

仮に、 $r = 10^{-6} \text{ m}$ とすると、 $\Delta P = -1.52 \times 10^5 \text{ Pa}$ となる。体積の膨張によって引き起こされる減圧（負圧）の大きさは蒸気泡の曲率による負圧 ΔP より 1000 倍も大きい。したがって、負圧によって水が引き裂かれ、蒸気泡が発生すると考える十分な根拠が揃ったことになる。熱伝導率の大きい銅線では解け水の一部は通過面の中にポケット状に取り残された。そのためワイヤー後面に継続し

て負圧が維持され、蒸気泡が発生し続けることになる。

ナイロン線の場合、復氷は部分的にしか発生しない。解け水はワイヤーの後から表面までつながっている。そのため、ワイヤー後面（上面）で負圧が発生できず、蒸気泡も現れない。

氷半円柱に貫入するワイヤー間の距離 D の 2 乗は時間 t に比例して接近する。直線の傾きを β とすると、

$$D^2 = D_0^2 - \beta t \quad (4.80)$$

両辺を微分してワイヤーの移動速度 V を求めると、

$$V = -(1/2) dD/dt = \beta/4D \quad (4.81)$$

(注：時間が dt 増したとき、 D が dD だけ変化したとすると、 $(D + dD)^2 = D_0^2 - \beta(t + dt)$ とかける。(4.38)と(4.37)を辺々相引くと $2DdD = -\beta dt$ 速度 V はワイヤーが接近する速度の半分で、負は接近を表す。 $V = dD/2dt = -\beta/4D$)

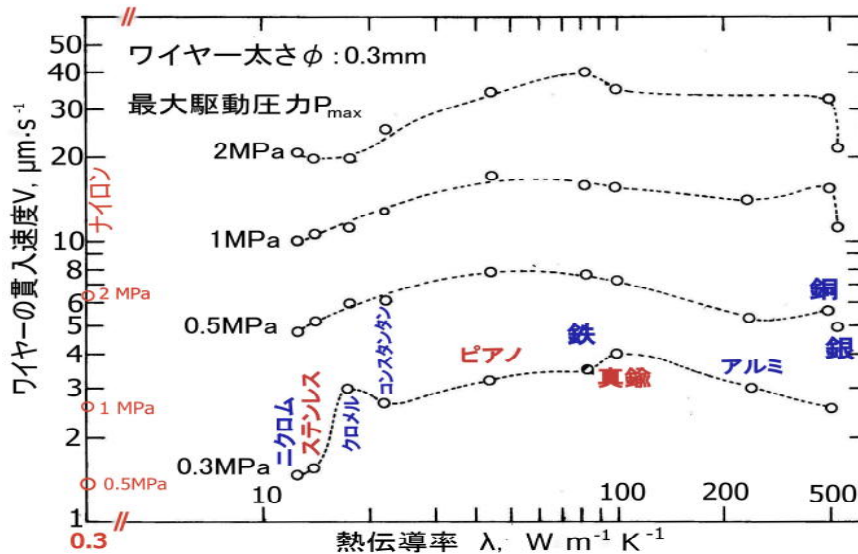


図 4.24 ワイヤーの貫入速度とワイヤーの熱伝導率の関係（対馬，雪氷，74 巻，6 号，2012）

ワイヤーの平均圧力を P ，ワイヤーの太さを $2a$ とすると、

$$2W = 2 \int_0^{\pi/2} (P/\pi a) \cos \theta d\theta = PD/\pi a \quad (4.82)$$

$$P = 2W/(\pi aD) \quad (4.83)$$

$$V = (\pi \beta a/8W)P \quad (4.84)$$

β はワイヤーの熱伝導率やワイヤーの太さ、表面状態、圧力等によって変わる。

ある圧力範囲では β が一定となるので、ワイヤーの貫入速度 V は圧力 P に比例する。

復氷現象について定量的解釈をしようとする細部では成功していなかった。Nye らのグループは円盤を氷に貫入させる実験で貫入姿勢によって速度が著しく異なる理由やワイヤー貫入の理論値が大きく食い違う理由を解明できなかった。半円柱氷を導入した Drake & Shreve も理論は実測値より著しく大きく異なっていた。20 世紀を通してワイヤーの熱伝導率と貫入速度の関係は断片的しか知られていなかった。外塚らが各種のワイヤーを用いた測定から熱伝導率の効果が小さいことに気づいた。しかし、なぜそうなるのかは不明のまま残されていた。対馬・田中は外塚らと同様の測定を同一のワイヤーの太さ、同一圧力の条件下で比較し図 4.24 の結果を得た。ワイヤーの熱伝導率の効果が小さいという外塚らの結果が確認され、さらに貫入速度に極大あることに気づいた。おおざっぱに言えば貫入速度はワイヤーの太さと圧力が同一なら似た値になる。貫入速度は主に水膜の流れに支配されていると考えた方が理解しやすい。もし水膜の流れが貫入速度の主たる支配要因であるとするれば、同一圧力条件下の貫入速度はワイヤー太さに逆比例するはずである。対馬・田中は図 4.25 の結果を

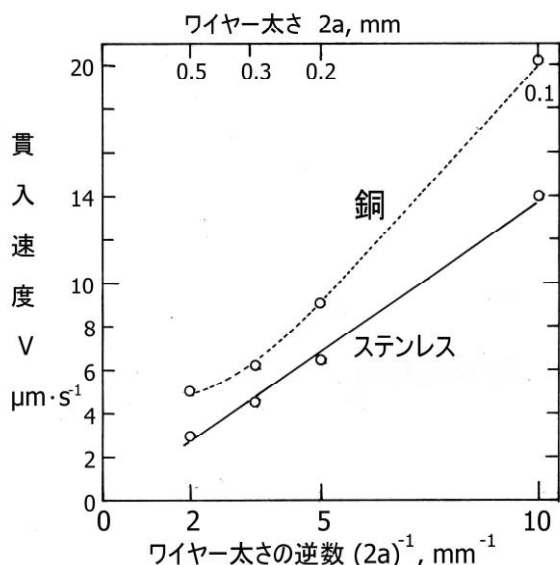


図 4.25 貫入速度とワイヤー太さの関係

(対馬, 雪氷, 74 巻, 6 号, 2012)

の遷移領域は追試されていなし, 不純物が原因とすれば純氷では遷移領域が消失するはずであるが, その検証も今後の問題である。対馬は非定常法での貫入速度の測定と片方の錘の上に 1g 以下の微小分銅を追加したときのワイヤーの滑り速度の測定を組み合わせることによってワイヤー前面の水膜厚さとその粘性係数を報告している。

得てこの考えを確かめた。水膜流が主要因と考えれば Nye らの円盤の貫入速度異方性の結果も説明できる。はじめに(1)熱流によって氷が融けた分だけ貫入するまたは(2)水が流れた分だけ貫入すると解釈できることを述べたが, 図 4.24、図 4.25 は(1)の熱流の方は十分にあり, (2)の水の流れが貫入の主たる支配要因になっていると解釈される。

Drake & Shreve は駆動圧力 1 気圧以下に貫入速度が著しく遅い領域(遷移領域)を発見した。半円柱氷を使った測定では圧力が貫入とともに高くなり, ほとんどの測定においてある圧力のところで貫入速度が急激に早くなる現象が検出される。しかし, その変化は外塚らが指摘するように Drake & Shreve のものより遙かに小さい。日本の氷の純度が高いとも解釈できるが, そのそも Drake & Shreve

いとも解釈できるが, そのそも Drake & Shreve

4.12 飽和水蒸気の個数密度 n と飽和水蒸気の密度 σ

水蒸気圧とは水蒸気分子が壁を叩く圧力 P のことであり, 空間の単位体積中にある水蒸気分子の数 n , 分子の速度 v および分子の運動量 mv の変化の積に比例する。

$$P = (1/3)n \cdot v \cdot mv \quad (4.92)$$

$(1/2)mv^2$ は分子の運動エネルギーであり, ボルツマン定数を k , 温度を T とすると $(3/2)kT$ に等しいので,

$$P = nkT \quad (4.93)$$

平衡状態では水や氷の化学ポテンシャルと水蒸気の化学ポテンシャルが等しく, L を蒸発熱として, クラジウス・クラペイロンの式

$$dT/dP = T(\Delta V/L) \quad (4.94)$$

ΔV は比容の差である。水蒸気の比容は氷や水に比べ桁違いに大きいので, ΔV は水蒸気の比容に等しくなる。

$$\Delta V = -V \quad (4.95)$$

気体定数を R として, 1 モルの水蒸気(体積 V) に気体の状態方程式

$$PV = RT \quad (4.96)$$

を当てはめ, $V = -\Delta V = -RT/P$ として, 式(4.94)に代入し, 変数分離した後積分すると, 水や氷の飽和水蒸気圧 P を与える式

$$P = P_0 \exp(-L/RT) \quad (4.97)$$

を得る。

式(4.97)を式(4.93)に代入して, $K=R/N$ として, n を求めると

$$n = (P_0 N/RT) \exp(-L/RT) \quad (4.98)$$

が得られる。

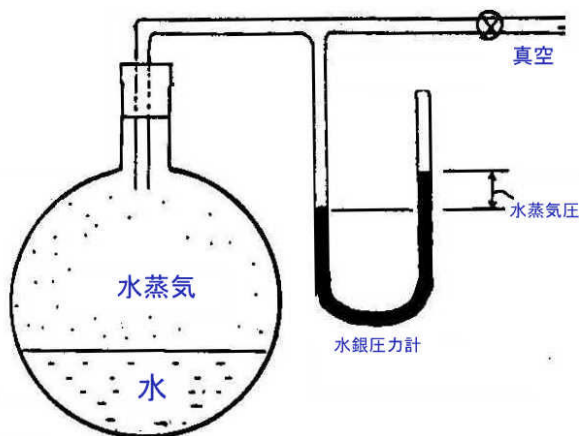
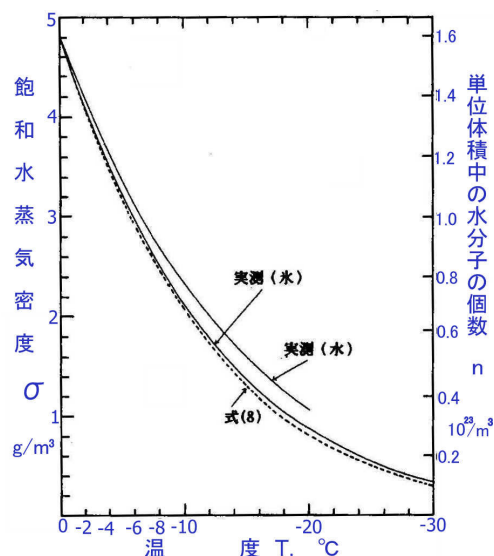


図 4.26 水蒸気圧の測定



$N = 6.02 \times 10^{23}$ 個/mol, $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $L = 5.12 \times 10^4 \text{ J/mol}$, $P_0 = 3.86 \times 10^{12} \text{ Pa}$ を代入すると

$$n = 1.02 \times 10^{23} \exp(-6.16 \times 10^3/T) \quad (4.99)$$

となる。

$T = 273 \text{ K}$ では $n = 1.62 \times 10^{23}$ 個/ m^3 , 1 mm^3 当たり 162 兆個, -8°C では 82 兆個になる。

4.13 水面に対する凝結係数の決定法

水の入ったフラスコを底の方から液体窒素で冷やし、完全に凍結させたのち、真空ポンプで内部の空気を排除し、密封する。次いで、周囲を暖めて氷を解かすと空間は水蒸気で充満し飽和水蒸気を得られる。この水蒸気分子が壁や水面に及ぼす圧力は水銀圧力計を使って容易に測定できる。

一方、分子運動論の助けを借りると、実測された圧力と温度から壁面に単位時間に衝突する分子の個数や分子の衝突速度を決定できる。

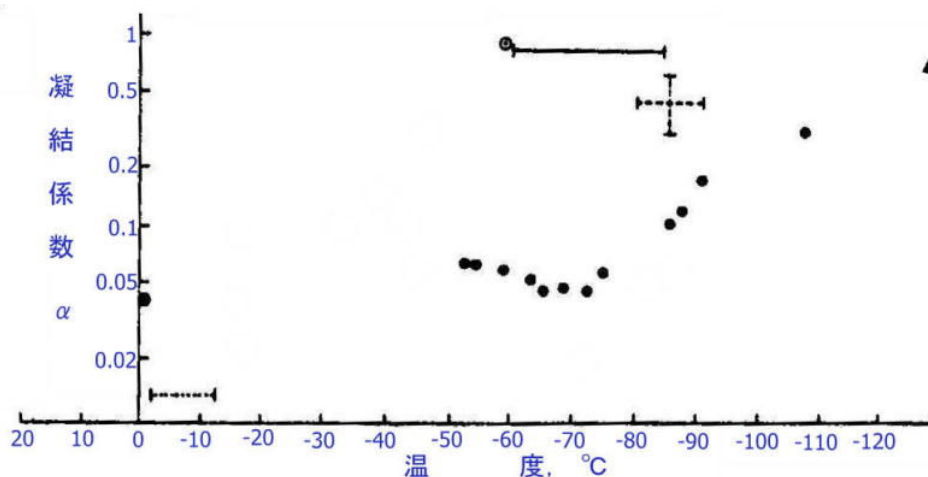


図 4.27 氷や水面に対する凝結係数 (P.V.Hobbs, Ice Physics, Clarendon Press, 1974, 443 頁より連載)

温度を変えて圧力を測定していくと、壁面や水面への衝突数も実験的に決定できることになる。水面や氷面に衝突した数のうち水面や氷面に組み込まれる割合が凝結係数である。この係数を決定するためには水面や氷面から蒸発する分子数も実験的に決定する必要がある。

第 4 章 氷の熱的性質

蒸発する分子数は真空ポンプで空間の水蒸気を排除し続けながら、氷の表面昇華速度や水面の蒸発速度を測定することによって決定される。なぜなら、真空ポンプに水蒸気が吸い込まれていくので、空間から氷面や水面に飛び込んでくる分子を無視できるからである。ただし、蒸発潜熱による表面温度の低下に注意が必要である。

以上のようにして、単位時間に単位面積の水面や氷面を叩く分子数 Z_n と、同様に水面や氷面から蒸発する分子数 Γ_n が決定されると、平衡状態での凝結係数 α が

$$\alpha = \Gamma_n / Z_n \quad (4.100)$$

として決定される。

Γ_n は温度だけの関数で、圧力による変化は小さい。過飽和状態での凝結係数も飽和状態の値に近いと思われるが、過飽和状態での水面や氷面の成長速度 v を実験的に決定することによって凝結係数 α' が決定される。

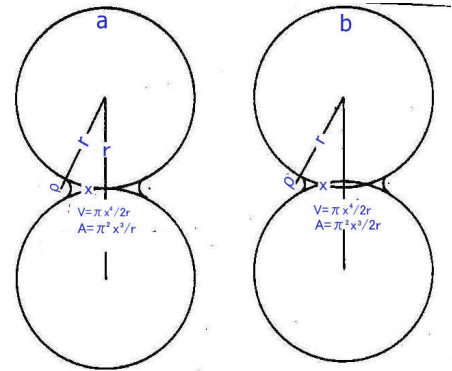
$$\alpha' Z_n - \Gamma_n = v \quad \alpha' = (v + \Gamma_n) / Z_n \quad (4.101)$$

補足 A 焼結の機構について

氷球の接触部の形成，ネックの曲率半径を ρ ，ネック部の面積を A ，ネック部の体積を V とすると，氷球間の距離が変わらない a 型の焼結と氷球間の距離が縮んでいく b 型の焼結がある。

表 4.5 ρ ， A ， V の関係

	a の場合	b の場合
ρ	$x^2/2r$	$x^2/4r$
A	$\pi^2 x^3/r$	$\pi^2 x^3/2r$
V	$\pi x^4/2r$	$\pi x^4/2r$
	蒸発・凝結 表面拡散	粘性流動 体積拡散



(1) 粘性流動

Frenkel が表面張力による粘性流動の理論を出した。それによると，氷の粘性係数 η ，水分子間の距離を δ ，空孔の自己拡散係数を D とすると，

$$1/\eta = D \delta / kT \quad (A.1)$$

剪断応力を τ ，歪み速度を $\dot{\epsilon}$ として，

$$\tau = \eta \dot{\epsilon} \quad (A.2)$$

ネック部には曲率 ρ による応力 σ が働いている。

$$\sigma = \gamma / \rho \quad (A.3)$$

γ は氷の表面張力である。 σ に比例する剪断応力 τ ($=k \sigma$) が働いているとみなそう。一方，歪み速度 $\dot{\epsilon}$ は

$$\dot{\epsilon} = (1/x) (dx/dt) \quad (A.4)$$

なので，

$$\tau = k \gamma / \rho = \eta (1/x) (dx/dt), \quad \rho = x^2/2r \quad \text{なので,} \quad x dx = (2kr \gamma / \eta) dt \quad (A.5)$$

半径 r の球と平面との結合部の太さ $2x$ ，氷の表面張力 γ ，時間 t であり，仮に $k=3/4$ とすると，

$$x^2 = (3/2) (r \gamma / \eta) t \quad (A.6)$$

が得られる。 $\eta = (0.01 \sim 90) \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ， $\gamma = 0.09 \text{ J/m}^2$ ， $r = 0.001 \text{ m}$ として $x/r = 0.1$ になるまでの時間を求めよう。時間が最も早く見積もられるように粘性係数を最も小さい $10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ としても， $t = 1.5 \times 10^4$ 分となり，実測の 1000 倍も大きくなってしまう。つまり，粘性流動による焼結は遅すぎて，氷球の結合を説明できない。

(二個の水銀の液滴を接触させたり，ワックスやテフロン板上にある二個の水滴を接触させると，液滴同士が素早く連結し，一個の液滴に変わる過程は粘性流動による。)

(2) 蒸発・凝結

$$x^3/r = 3 \pi M \gamma [M/(2 \pi RT)]^{1/2} P_r t / (d^2 RT) \quad (A.7)$$

M : 分子量， R : 気体定数， P_r : 飽和水蒸気圧， d : 氷の密度である。ネックの飽和水蒸気圧 P_ρ は平面の飽和水蒸気圧を P_r として，

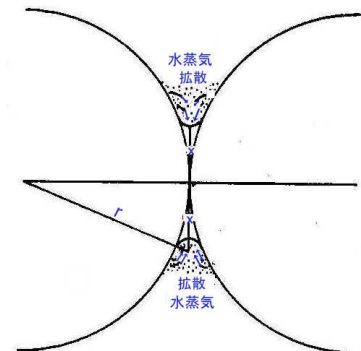
$$RT \ln(P_\rho/P_r) = (M \gamma / d) (1/\rho + 1/x) \quad (A.8)$$

$$P_r - P_\rho = \Delta P \quad \text{として} \quad \ln(P_\rho/P_r) = \Delta P / P_r \quad (A.9)$$

$$\Delta P = M \gamma P_r / (d \rho RT) \quad (A.10)$$

単位面積に単位時間当たりの水蒸気の輸送速度 G ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$) は

$$\text{クヌーゼンの式} \quad G = \alpha \Delta P (M/2 \pi RT)^{1/2} \quad (A.11)$$



凝固流は体積増加に等しいから

$$(G/d)A = dv/dt \quad (A.12)$$

$A \approx 2\pi x \rho = \pi x^3/r$ $V = \pi x^3/2r$ なので $dV = 2\pi x^3 dx/r$ これらおよび(A.11), (A.10)の各関係を(A.12)式に代入すると,

$$\alpha (M \gamma P_r/d \rho RT) (M/2 \pi RT)^{1/2} (1/d) (\pi x^3/r) = (2 \pi x^3/r) (dx/dt) \quad (A.13)$$

式を整理して積分すると, (A.7)と同じ関係が導かれる。

$$x^3 = 3 \alpha (M \gamma r P_r/d^2 RT) (M/2 \pi RT)^{1/2} t$$

(3) 体積拡散

$$x^5/r^2 = 10 \pi \gamma r^2 D_v t / \ln(r/\rho) kT \quad (A.14)$$

自由エネルギーの差によって物質の輸送が起こる。平面上の空孔濃度を $N_{(\infty)}$, ネックの過剰濃度を ΔN とすると,

$$\Delta N/N_{(\infty)} = (\gamma r^3/kT) (1/\rho + 1/x) \approx \gamma r^3/kT \rho \quad (A.15)$$

空孔の数を J とすると,

$$J = \pi D' \Delta N / \ln(r/\rho) \quad D' = \text{空孔の拡散係数} \quad (A.16)$$

$$\rho = x^2/2r, V = \pi x^4/2r, dV/dt = 2 \pi x r^3 J, D_v = r^3 D' N_{(\infty)} \quad (A.17)$$

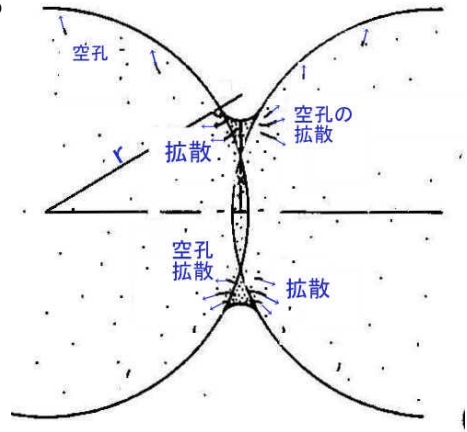
$$x^5/r^2 = 10 \pi r^3 D_v t / [\ln(r/\rho) kT] \quad \ln(r/\rho) \approx 4$$

とすると

$$x^5/r^2 = 2.5 \pi \gamma r^3 D_v t / kT \quad (A.18)$$

$$\rho = x^2/4r, V = \pi x^4/2r, dV/dt = 2 \pi x r^3 J \quad \text{とすると,} \quad (A.19)$$

$$x^5/r^2 = 80 \gamma \delta^3 D_v t / kT \quad (A.20)$$



(4) 表面拡散

$$x^7/r^3 = (56 \gamma \delta^4/kT) D_s t \quad (A.21)$$

空孔の濃度を C_r , ネックの表面層の過剰空孔濃度を ΔC とすると,

$$\Delta C = (2 \gamma \delta^3/kT) [1/\rho - 1/x] C_r = (2 \gamma / \rho) (\delta^3/kT) C_r \quad (A.22)$$

ネックの体積を V , 空孔の流出する断面積を B とすると,

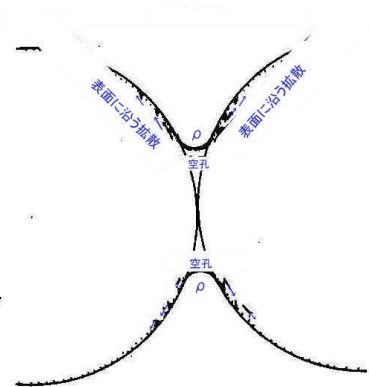
$$B (\Delta C / \rho) D'_s = dV/dt \quad (A.23)$$

$B \sim 2 \pi x \delta$, D_s : 表面拡散, $dV = 2 \pi x^3 dx/r$, $\rho = x^2/2r$ なので,

$$2 \pi x \delta (2 \gamma / \rho^2) (\delta^3/kT) C_r D'_s = 2 \pi x^3 dx / (r dt) \quad (A.24)$$

$C_r D'_s = D_s$ とおき, 整理して, 積分すると次式が得られる。

$$x^7 = (32 \delta^4 r^3 \gamma / kT) D_s t$$



補足 B 復氷過程のワイヤーの周りの温度分布

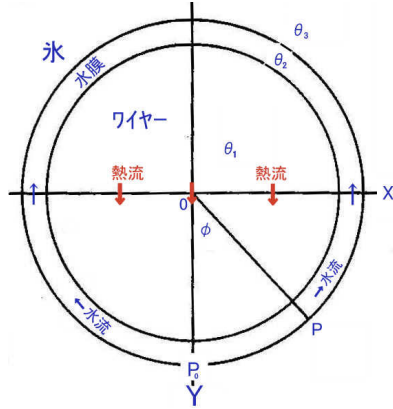
復氷過程にあるワイヤー内、水膜内およびその周囲の氷内部の温度分布をオースチン L.S.Ornsrein (1905) の論文に基づいて導こう。

図 B1 のようにワイヤー断面の中心を原点とし、鉛直に y 軸、水平 x 軸をとる。ワイヤー表面の圧力分布 P を次のように仮定する。ただし、 ϕ は y 軸からの角度、 $P_0 + b$ はワイヤー最下端 ($\phi=0$) の圧力である。

$$P = P_0 + b \cos \phi \quad (B1)$$

次に、温度分布 θ を

$$\theta = \theta_0 + bA \cos \phi \quad (B2)$$



と仮定する。

(この仮定は温度の等温線が x 軸に平行で、熱が y 軸に平行に流れることを意味する)

ワイヤー、水、氷の温度をそれぞれ θ_1 , θ_2 , θ_3 とする。

ワイヤーの半径を R とすると、ワイヤーと水の界面 ($r=R$) で温度は等しいから、

$$\theta_1 = \theta_2 \quad (B3)$$

ワイヤーと水の熱伝導率を k_1, k_2 とすると、ワイヤーから水膜に流れ込む熱流は等しいから、

$$k_1 (\partial \theta_1 / \partial r)_{r=R} = k_2 (\partial \theta_2 / \partial r)_{r=R} \quad (B4)$$

図 B1 ワイヤー・水膜・氷の配置 水と氷の界面 ($r = R + d$) では水と氷の温度が等しいから

$$\theta_2 = \theta_3 = \theta_0 + bA \cos \phi \quad (B5)$$

氷の中では $r \rightarrow \infty$ で $\theta_3 = \theta_0$ (B6)

ワイヤー、水、氷について次の温度分布を仮定する。

$$\text{ワイヤー: } \theta_1 = \theta_0 + B_1 r \cos \phi \quad (B7)$$

$$\text{水膜: } \theta_2 = \theta_0 + B_2 r \cos \phi + (C_2/r) \cos \phi \quad (B8)$$

$$\text{氷: } \theta_3 = \theta_0 + (C_3/r) \cos \phi \quad (B9)$$

次に、式 (B3) ~ (B9) を用いて、係数 B_1, B_2, C_2, C_3 を決定しよう。

$r = R$ で $\theta_1 = \theta_2$ なので、(B7) = (B8) とおいて、

$$B_1 = B_2 + C_2/R^2 \quad (B10)$$

$r = R$ で熱流が等しいので (B4) に (B7) (B8) を代入して

$$k_1 B_1 = k_2 (B_2 - C_2/R^2) \quad (B11)$$

$r=R+d$ で $\theta_2 = \theta_3 = \theta_0 + bA \cos \phi$ だから、(B5) = (B8) = (B9) とおいて

$$B_2 + C_2/(R+d)^2 = C_2/(R+d)^2 = bA/(R+d) \quad (B12)$$

(B10), (B11) から B_1 を消去して $B_2 = -(k_1 C_2/R^2 + k_2 C_2/R^2)/(k_1 - k_2)$ となるので

$$C_2/R^2 = -[(k_1 - k_2)/(k_1 + k_2)] B_2 = -[(k_1 - k_2)/(k_1 + k_2)] [bA/(R+d) - C_2/(R+d)^2] \quad (B13)$$

ここで、 $C_2/(R+d)^2 = (C_2/R^2)/(1+d/R)^2$ だから (B13) を書き換えて

$$(C_2/R^2) \{1 - (k_1 - k_2)/[(k_1 + k_2)(1+d/R)^2]\} = -[(k_1 - k_2)/(k_1 + k_2)] bA/(R+d)$$

よって、 $C_2/R^2 = -[(k_1 - k_2) bA/(R+d)] / [(k_1 + k_2) - (k_1 - k_2)(1 - 2d/R)]$

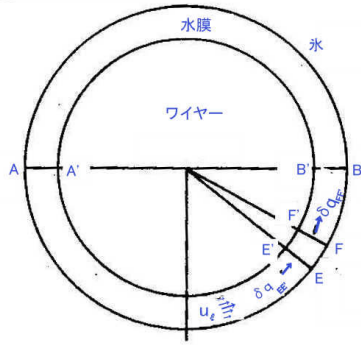
上式の分母 $= 2k_2 + 2(k_1 - k_2)d/R = 2[k_2 + (k_1 - k_2)d/R]$ なので、結局

$$C_2/R^2 = -(k_1 - k_2) bA / \{2(R+d)[k_2 + (k_1 - k_2)d/R]\} \quad (B14)$$

(B14) を (B13) に代入すると

$$B_2 = [(k_1 + k_2)/(k_1 - k_2)] (C_2/R^2) = (k_1 + k_2) bA / \{2(R+d)[k_2 + (k_1 - k_2)d/R]\} \quad (B15)$$

氷から EF に流入する熱流 δQ_i は



$$\begin{aligned}\delta Q_i &= k_3 (\partial \theta_3 / \partial r)_{R+d} (R+d) d \phi = -k_3 [C_3 / (R+d)^2] \cos \phi (R+d) d \phi \\ &= -[k_3 C_3 / (R+d)] \cos \phi d \phi \\ \text{したがって, AB に流入する熱流 } Q_i &\text{ は} \\ Q_i &= \int_0^{\pi/2} \delta Q_i d \phi = -[k_3 C_3 / (R+d)] \int_0^{\pi/2} \cos \phi d \phi = -k_3 b A\end{aligned}\quad (B16)$$

$$\begin{aligned}\text{EF に水から流入する熱流 } \delta Q_w &\text{ は} \\ \delta Q_w &= -k_2 (\partial \theta_2 / \partial r)_{R+d} (R+d) = -k_2 [B_2 - C_2 / (R+d)^2] \\ &\quad \times \cos \phi (R+d) d \phi\end{aligned}$$

図 B2 断面 水膜内の水の流れ したがって, AB に流入する熱 Q_w は

$$\begin{aligned}Q_w &= \int_0^{\pi/2} \delta Q_w d \phi = -k_2 [B_2 - C_2 / (R+d)^2] (R+d) \\ B_2 - C_2 / (R+d)^2 &= 2B_2 - bA / (R+d) = \{ (k_1 + k_2) / [k_2 + (k_1 - k_2) d / R] - 1 \} b A / (R+d) \\ \{ \} \text{内は} &= [(k_1 + k_2) - k_2 - (k_1 - k_2) d / R] / [k_2 + (k_1 - k_2) d / R] \\ &= [k_1 - (k_1 - k_2) d / R] / [k_2 + (k_1 - k_2) d / R]\end{aligned}$$

$$\text{結局, } Q_w = -k_2 b A [k_1 - (k_1 - k_2) d / R] / [k_2 + (k_1 - k_2) d / R] \quad (B18)$$

ワイヤーの前面で融ける氷の質量 M は, 氷の融解熱を L として

$$\begin{aligned}M &= 2(Q_i + Q_w) / L \\ M &= -(2/L) \{ k_3 + k_2 [k_2 + (k_1 - k_2) d / R] / [k_2 + (k_1 - k_2) d / R] \} b A\end{aligned}\quad (B19)$$

氷の密度を ρ_i とすると, M に対応する体積 V は

$$V = -(2/L) \{ k_3 + k_2 [k_2 + (k_1 - k_2) d / R] / [k_2 + (k_1 - k_2) d / R] \} b A \quad (B20)$$

円柱(ワイヤー) が一様な速度 v で動くとする, $2Rv = V$ だから,

$$v = -(1/\rho_i L R) \{ k_3 + k_2 [k_2 + (k_1 - k_2) d / R] / [k_2 + (k_1 - k_2) d / R] \} b A \quad (B21)$$

円柱の単位長さに働く力を P とすると,

$$\begin{aligned}P &= 2 \int_0^{\pi} (P_0 \cos \phi) R d \phi = 2 \int_0^{\pi} (P_0 \cos \phi + b \cos^2 \phi) R d \phi = \pi b R \\ \int_0^{\pi} \cos \phi d \phi &= [\sin \phi]_0^{\pi} = 0 \quad \int_0^{\pi} \cos^2 \phi d \phi = \int_0^{\pi} [(1 + \cos 2 \phi) / 2] d \phi = \pi / 2\end{aligned}\quad (B22)$$

$P=1$ のときの速度を C とすると, (B21) から

$$\begin{aligned}b &= 1/(\pi R) \text{ となるので} \\ C &= -[1/(\pi \rho_i L R^2)] \{ k_3 + k_2 [k_2 + (k_1 - k_2) d / R] / [k_2 + (k_1 - k_2) d / R] \} A\end{aligned}\quad (B23)$$

圧力 P のときのワイヤーの貫入速度が v であるから, $C = v/P$ の関係もある。

EF に入る水の量を δQ_w とすると,

$$\delta Q_w = v \cdot \cos \phi (R+d) d \phi (= \delta Q_{FF'} - \delta Q_{EE'}) \quad (B24)$$

Navier-Stokes の方程式

$$\begin{aligned}\rho Du/Dt &= \rho g - \partial P / \partial x + \mu \partial^2 u / \partial y^2 \\ \mu \partial^2 u_{\xi} / \partial \eta^2 &= \partial P / \partial \xi \\ \partial P / \partial \xi &= \partial P / (R \partial \phi) = -b \cdot \sin \phi / R\end{aligned}$$

なので,

$$\mu \partial^2 u_{\xi} / \partial \eta^2 = -b \cdot \sin \phi / R \quad (B25)$$

境界条件 AB 上で $u_{\xi} = 0$ A'B' 上で $u_{\xi} = v \cdot \sin \phi$ (B26)

$$(B25) \text{ の解は } \mu u_{\xi} = -(b \cdot \sin \phi / R) (\eta^2 / 2) + A \eta + C \quad (B27)$$

$$\eta = -d/2 \text{ で } u_{\xi} = 0 \text{ なので } 0 = -(b \cdot \sin \phi / R) (d^2/8) - Ad/2 + C \quad (B28)$$

$$\eta = d/2 \text{ で } u_{\xi} = v \cdot \sin \phi \text{ なので}$$

$$\mu v \cdot \sin \phi = -(b \cdot \sin \phi / R) (d^2/8) + Ad/2 + C \quad (B29)$$

(B28) + (B29) をつくと

$$\mu v \cdot \sin \phi = -(b \cdot \sin \phi / R) (d^2/4) + C$$

$$C = (\sin \phi / 2) (\mu v + bd^2/4R) \quad (B30)$$

(B30) を (B27) に代入して

$$A = (2/d) [C - (b \sin \phi / R) (d^2/8)] = v \cdot \sin \phi / d \quad (B31)$$

結局,

$$\mu u_\xi = -(b \cdot \sin \phi / R) (\eta^2/4) + (\mu v \cdot \sin \phi / d) \eta + (\sin \phi / 2) (\mu v + bd^2/4R) \quad (B32)$$

EE' を通って流れる水の量 $q_{EE'}$ は

$$\begin{aligned} q_{EE'} &= \int_{-d/2}^{d/2} u_\xi d\eta = (1/\mu) \int_{-d/2}^{d/2} \{-(b \cdot \sin \phi / R) (\eta^2/4) + (\mu v \cdot \sin \phi / d) \eta \\ &\quad + (\sin \phi / 2) (\mu v + bd^2/4R)\} d\eta \\ (\int_{-d/2}^{d/2} \eta^2 d\eta &= d^3/12, \int_{-d/2}^{d/2} d\xi = d \text{ なので}) \\ q_{EE'} &= (1/\mu) \{-(b \cdot \sin \phi / 2R) (d^3/12) + (\sin \phi / 2) (\mu v + bd^2/4R) d\} \\ &= (\sin \phi / \mu) (\mu vd/2 + bd^2/12R) \end{aligned} \quad (B33)$$

EF' と FF' の流量の差 δq は

$$\delta q = (d/d\phi) q_{EE'} d\phi = (1/\mu) \{bd^2/12R + \mu vd/2\} \cos \phi d\phi \quad (B34)$$

$$(B34) = (B24) \text{ とおくと } v(R + d) = (1/\mu) [bd^2/12R + \mu vd/2]$$

$R \gg d$ を考慮すると, $v = (1/\mu) (bd^2/12R) / (R + d - \mu d/2)$

以上の理論から、一応、復氷現象に関係するワイヤー、水膜、氷の各相における温度分布、氷・水界面の圧力分布、水膜の形成、水膜の流れ、ワイヤーの貫入速度に関する関係式が導かれた。

しかし、注意すべきことは、これらの理論式がいくつかの仮定の下に導かれていることである。特に最初の出発点となった圧力に関する $P = P_0 + b \cdot \cos \phi$ の圧力分布とワイヤーが一様な厚さの水膜に覆われているという仮定の二つは、ワイヤー前面には当てはまるとしても、ワイヤー後面にもそのまま当てはまるとは思われない。

ここに紹介した Ornstein の理論や他の理論から導かれる水膜はワイヤーを一様な厚さで覆っていると仮定されており、その厚さは $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ になるのが普通である。しかし、実際に復氷過程にあるワイヤーの周りを顕微鏡観察すると、ワイヤー後面には数 $10\mu\text{m}$ の厚い水膜が認められることがあり、復氷理論に採用されてきた仮定が完全ではないことも周知されているところである。

太いワイヤー表面に極細の熱電対を溶接して、復氷過程にあるワイヤーをゆっくり回転させながらワイヤー表面の温度分布を実測する試みから $\theta = A \cos \phi$ の温度分布が確認された。

補足 C エントロピーについて

エントロピーは氷の比熱, 相転移, 融解(氷・水間の相転移), 氷の昇華(氷から水蒸気への相転移), 氷の温度上昇, 多結晶氷の再結晶化など状態変化に密接に関係する重要な概念である。エントロピーの変化 dS は, 加えられた熱 dQ とその時の温度 T を用いて, $dS=dQ/T$ という定義は誠にわかりやすい。しかし, エントロピーとは系の乱雑さの度合いを示すと説明されると, とたんに分からなくなってしまう。そこでエントロピーとは誠に分かりにくいということになる。

乱雑さの度合いなら, 氷の温度が上昇するときはあるどのような乱雑さが増大するのかが明確に示されなければならない。空孔や D, L 欠陥, イオン欠陥の存在割合の増大なのか, 酸素原子の振動準位が増大することに関係するのか, 多くの著書にはその関係が示されない。融解に伴うエントロピーの変化は融解熱 L を融点 T^0 で割ったものであるが, 乱雑さから説明する時, 液体の水の乱雑さはどのように計算されるのであろうか? ごく当然に懐かれる疑問への説明がほしい。つまり。エントロピーの理解を妨げている原因の一つに「乱雑さ」の説明を具体的に示す努力が不足していると思う。

単位質量当たり, 熱量 Q の加熱により, ある状態 1 から別の状態 2 へ変化したとする。1 の状態のエントロピーを S_1 , 2 の状態のエントロピーを S_2 , 温度を $T(K)$ とすると, エントロピーの変化 $S_2 - S_1$ または dS は

$$S_2 - S_1 = Q/T \quad \text{または} \quad dS = S_1 - S_2 \quad \text{として} \quad dS = dQ/T \quad (C.1)$$

と表される。

熱力学第 2 法則 (吉田順五先生講義ノートから)

わかりやすく納得のいく講義で定評のあった恩師吉田順五先生はヘルムホルツの自由エネルギー F を次のように説明された。「熱」は温度の高い方から低い方へ流れる(一方通行)ように「系の自由エネルギー」は最小になる方向へ進む。

$$F = U \text{ (Potential エネルギーと考えてよい)} - TS (S \text{ はエントロピーで乱雑さを示す})$$

自由エネルギー F は給料から生活費を差し引いた残りの「小遣い」のようなものであると説明された。

ポケットマネー	給料	束縛エネルギー (生活必需品)
$F \downarrow$	$= U \downarrow -$	$TS \uparrow$
(min になる)	(小さくならうとする)	(大きくなろうとする)

エントロピーについては赤玉 10 個と白玉 10 個の入った箱から 10 個を取り出す方法の総数 W 、あるいは 10 個を入れる方法の総数 W はエントロピー S に比例し、ボルツマン定数を k として $S = k \ln W$ としている。

赤	10	9	8	7	6	5
白	0	1	2	3	4	5
W(配列の数)	1	100	2025	14400	44150	63504
総数	184,756 (これが W)						

水が 3.98℃で密度最大になることについて、吉田順五先生の講義ノートから引用すると温度が低いときは U の方が TS より支配的であり、温度が高いと TS が優ってばらばらになる。水が一個一個の分子にばらばらになる蒸発の潜熱が 640cal/g であるのに比べ氷の融解熱が 80cal/g と小さいということは融解により 15 %程度の bond が切れているに過ぎない。つまり、氷の構造がクラスターの形で水の中に残っていて、温度の上昇とともにクラスターが壊れ(密度が増大)、一方 4℃以上では熱膨張により密度が減少する。熱膨張と bond の切れるのとの兼ね合いから 3.98℃で密度最大となる。この密度変化の説明は第 2 章で紹介した配意数による説明よりわかりやすい。しかし、氷の構造がクラスターの形で水の中に残り 0℃から温度の上昇とともに徐々に分解していくもすれば熱の吸収が関与するはずであり、水の比熱が 0 ~ 4℃の領域で異常を示すと期待されるのにその点に言及がないところに疑問も残る。

例 1. 融解に伴うエントロピーの増加

質量 M , 融解熱 L , 融点 T の氷を融点よりわずかに高い温度で全体を融かしたとする。

エントロピーの増加 ΔS は $\Delta S = ML/T$

$$1 \text{ 気圧下で, } 1\text{kg} \text{ の氷を融かすと } \Delta S = (1\text{kg}) (334\text{kJ/kg}) / (273\text{K}) = 1.22 \text{ kJ/K} \quad (\text{C.2})$$

だけエントロピーが増加する。

一方, 熱源 ($Q = TdS$) はこの値に相当する分エントロピーが減少するから, 全体の系ではエントロピーの増減はない。(これは乱雑さの見地からはどのように説明されるのであろうか。液体の水の乱雑さはどのように計算されるのであろうか?)

例 2. 氷の昇華に伴うエントロピーの増加

質量 M , 気化熱 γ の氷が温度 T で昇華蒸発しているときのエントロピーの増加 ΔS は

$$\Delta S = M \gamma / T \quad (\text{C.3})$$

$M = 1\text{kg}$, 氷の昇華熱 $\gamma = 2688 \text{ kJ/kg}$, $T = 263\text{K} (= -10^\circ\text{C})$ とすると,

$$\Delta S = (1\text{kg}) (2688 \text{ kJ/kg}) / (263\text{K}) = 10.2 \text{ kJ/K} \quad (\text{C.4})$$

となる。

(固体の乱雑さはどのように表示され, 水蒸気の乱雑さはどのように示されるのであろうか。数値で示し, 上の値と一致することを確かめたいものである。)

例 3. 氷の温度 T を上げたときのエントロピーの増加 ΔS

質量 M の氷を温度 T_1 から T_2 まで加熱する。温度が dT 増すために氷が吸収する熱量 dQ は, 氷の定圧比熱を C_p として,

$$dQ = C_p M dT \quad (\text{C.5})$$

である。したがって, エントロピーの増加 ΔS は,

$$\Delta S = M c_p \int_{T_1}^{T_2} dT/T = M c_p \ln(T_2/T_1) \quad (\text{C.6})$$

氷 1kg が $1 \text{ 気圧下で } -15^\circ\text{C}$ から -5°C まで加熱されるときは, $M = 1\text{kg}$, $c_p = 2.1\text{kJ/kgK}$ として

$$\Delta S = (1\text{g}) (2.1\text{kJ/kgK}) \ln(268/258) = 0.080 \text{ kJ/K} \quad (\text{C.7})$$

と求まる。

[加熱に要する熱からエントロピー差を求めると, $\Delta S = dQ/T = c_p M dT/T = (2.1\text{kJ/kgK}) (1\text{kg}) (10\text{K}) / 268\text{K} = 0.08\text{kJ/K}$ となり, 上に求めた値と一致する。しかし, 具体的にどのような乱雑さが増すのか示し, その上で数値の一致を確かめたいものである。]

例 4. 飽和水蒸気圧 P_1 の水蒸気が断熱的に膨張して, 圧力 P_2 に下がったとしたとき, 水蒸気のどれだけの部分 (X とする) が雲粒に変わるか?

飽和水蒸気圧 P_1 に対応する温度 T_1 , 質量 M の水蒸気のエントロピーを S_1 とし, 断熱膨張して圧力が P_2 , 温度が T_2 まで下がる間に, 全質量中の MX だけが, 雲粒に変わってエントロピー XS_2' をもち, 残りの水蒸気 $M(1 - X)$ がエントロピー $(1 - X)S_2$ を持つようになったとすれば, エントロピーの総和は前後で変わらないから,

$$S_1 = (1 - X)S_2 + XS_2' \quad (\text{C.8})$$

$$S_2(\text{水蒸気}) - S_2'(\text{雲粒}) = (L/T_2)M \quad (\text{C.9})$$

となる。(C.8) から,

$$X = (S_1 - S_2) / (S_2' - S_2) \quad (\text{C.10})$$

分母に (C.9) の関係を代入すると,

$$X = [(S_2 - S_1) / M] (T_2 / L) \quad (\text{C.11})$$

一方, $\Delta S (= S_2 - S_1)$ に次の関係がある。

第 4 章 氷の熱的性質

$$\Delta S = M \int_{T_1}^{T_2} C_p dT/T = MC_p \ln(T_2/T_1) \quad (C.12)$$

例えば, $T_1=303\text{K}(=30^\circ\text{C})$ で圧力 P_1 , $T_2=283\text{K}(=10^\circ\text{C})$ で P_2 とし, $c_p=0.9\text{kJ/kgK}$, 10°C での気化熱を $L=2460\text{ kJ/kg}$ とすると,

$$\Delta S/M = (S_2 - S_1)/M = 0.9 \times (-0.068) = -0.061\text{ kJ/kgK} \quad (C.13)$$

$$X = (-0.061\text{ kJ/kgK}) (283\text{K}/2460\text{ kJ/kg}) = 0.007 (= 0.7\%) \quad (C.14)$$

上のような説明がある著名な著者の著書に載っていた。しかし, この説明はおかしい。雲物理学を学んだ人なら, 温度が 20°C 下がれば飽和水蒸気圧は約 $1/4$ に小さくなり, 発生する雲水量は約 $3/4=0.75$ 程度となることを常識的に知っているからである。

30°C での飽和水蒸気の圧力 $P_1=3.04\text{kPa}$, 10°C での飽和水蒸気の圧力 $P_2=0.94\text{kPa}$ とすると, $M(1-X)$ が P_1 から P_2 へ膨張する際のエントロピーの増大 ΔS_1 は

$$\Delta S_1 = [M(1-X)] (8.3/0.018) \ln(3.01/0.94) = M(1-X) 537\text{ J/kgK} \quad (C.15)$$

MX が水蒸気から水に変わる際のエントロピーの減少 ΔS_2 は

$$\Delta S_2 = MXL/T = MX2460/303 = MX8110\text{ J/kgK} \quad (C.16)$$

MX の水が 30°C から 10°C まで温度が下がるときのエントロピーの減少 ΔS_3 は

$$\Delta S_3 = CMXdT = MX(4.2\text{kJ/kgK}) (30 - 10)\text{K} = MX8400\text{ J/kgK} \quad (C.17)$$

断熱変化だから, 熱の出入りはない $dQ=0$ なので,

$$(1-X) 537 = X8110 + X8400 \quad (C.18)$$

$$\text{となり, } X = 0.0315 \quad (C.19)$$

第5章 水の凍結と氷の結晶成長

液体中の水分子は活発に運動しており、分子同士は激しく衝突し、場所を入れ替え、微視的な分子の集合や離散がいたるところで、猛烈な速さで繰り返されている。水温が下がるにつれ、水中のあちこちに形成される分子集団（クラスター：形成されても次の瞬間にはすぐに崩壊）は徐々に大きくなり、個々のクラスターの生存時間も増大する。

液体の中に氷の結晶成長に必要な「氷の芽」が発生するためには、多数の水分子が集合して臨界半径を越える大きさに成長する瞬間が必要である。水の量が多ければ、水のどこかで臨界半径を越える集団が形成される機会は多くなる。しかし、水の量が少なく、たとえば、雲粒（直径 10 μ m 程度）や狭い隙間の水のように微量の水の場合には分子集団が臨界半径を越える機会は著しく制限される。そのため、雲粒は 0℃では凍結せず、-30℃以下まで顕著に過冷却するのが普通である。過冷却度が大きくなるにつれ集合の発生頻度が増し、その生存時間も増大するが、凍結にはいたらない。集合（クラスター）が臨界半径を超えるほどに大きくなったところで初めて凍結条件が満たされ、過冷却水は凍結する。

水は 0℃で凍ると思われがちだが、それは大気に露出した水が凍る場合である。ペット（PET、ポリエチレンテレフタレート）ボトルなど密閉された容器中の水は、大抵が 0℃では凍らず、液体のまま氷点下 5～10℃の温度に過冷却したのち、凍結にいたるのが普通である。市販の 500ml や 2L のペットボトルを満たした名水が -10℃で何十日間も過冷却状態を続けることは珍しくない。氷点下 8℃に過冷却させた炭酸水容器を振って、内部の液体を激しく攪拌しても凍らない場合が多い。もちろん、この場合でも蓋をごく短時間わずかにゆるめ（液が溢れ出ないように、すぐにしっかりと閉め直す）、液中に泡を発生させれば、それが凍結の引き金になって、過冷却解除に向うことはいうまでもない。

純粋な水は殆どなく、微細な固形粒子や溶存物質が含まれている。異物を核にして水分子が集合体を作るときは、純粋の水の場合より臨界半径を越えるための障壁は遥かに低くなる。実際、殆どの場合に水は異物を核に凍結を開始する。このような凍結様式を不均質核生成（heterogeneous nucleation）といって、核になる物質を氷晶核という。これに対し、水分子だけの集合が核となる凍結様式を均質核生成（homogeneous nucleation）と名づけて区別している。

大気中の氷晶や雪結晶のように、気相から成長する氷もある。この場合も液体の水の凍結と同じように、水蒸気分子は集合・離散を繰り返している。しかし、水に比べると分子密度が極端に小さいから「水蒸気だけから氷の結晶が生まれる」ケースは殆どないと考えられている。氷晶は大気中に浮遊する微細な固形粒子（氷晶核）に水分子が集合したもの、あるいは凍結した雲粒が昇華蒸発や昇華凝結過程を経て角柱結晶に変化したものであり、やがて雪結晶に成長していく。成長中は気相の水蒸気分子がおびただしいほどの頻度で結晶表面に衝突を続ける。しかし、その全てが結晶に組み込まれるわけではない。分子が組み込まれる割合は表面の状態に著しく依存し、通常、大部分の分子は再び気相に戻ると考えられる。さらに氷の分子も熱振動によって氷面から離脱する。したがって、氷面に組み込まれる分子と氷面から出ていく分子の差し引きとして結晶は成長を続けることになる。

そのような状況は液体と固体の界面で成長する氷の場合にも当てはまる。液体の分子は盛んに運動しており氷の表面に衝突し、氷に組み込まれるもの、氷面で跳ね返り再び液相に戻るもの、氷の表面から離脱して水の相に移動するものがそれぞれ混在している。

液体の水の凍結には容器に入った水や河川、湖沼、海洋の凍結、つららや氷筈形成などがある。土中の水分や岩石中でも水分の凍結、生体中の水分の凍結もあり、大気中には雲粒が凍結した霰^{あられ}、ひょう、着氷等の形成がある。

樹木、魚類、昆虫、生体などの凍結、血液や精子などの凍結保存、各種冷凍食品中にも凍結した氷が見出される。

加圧や熱歪みを受けた固体の氷（多結晶氷）の内部でも、結晶粒の成長や消滅（再結晶）がおこる。これは結晶粒の境界で、お互い隣接する結晶粒の一方から他方の結晶粒へ分子の組み換えが行われるのであり、固体反応とも言われる。

以上のような液体から固体への相変化、気体から固体への相変化、固体間の変化などの駆動力は各相、各状態間の化学ポテンシャルの大小によって決められる。系は化学ポテンシャルの値の低くなる方へ変化する。

容器に入った水を凍らせると、初期には透明氷が成長するが、後半は白く濁った凍結になるのが普通である。日本人の美意識は透き通る氷に憧れ、透明氷を作る工夫も行われる。煮沸した水を凍らせたり、容器の下方から凍るように工夫したりする。工業用にはエアバブリングという製氷缶内に空気泡を注入しながら凍らせることで、透明氷を得ている。氷の成長面付近の水中に濃縮される気体成分は注入される泡に析出し、水中から排除されるため、溶存気体の過飽和が抑制され、透明氷として成長を続ける。氷中に溶存気泡が取り込まれるのを防ぐのにあえて気泡を水中に注入するエアバブリング法は水中の溶存空気濃度が過飽和に達するのを防止するものであり卓越した発想に感服する。

化学薬品の中には水は溶けないが、極く微量の水分を含むものがある。雪氷分野でよく使われる二塩化エチレンも水は溶けないが、極く微量の水分を含んでいる。このような液体を -40°C 以下に冷やすと、氷晶の析出することがある。化学物質の影響下に形成される氷晶の形状にも興味を持たれる。

5.1 水の過冷却と氷の成長速度

水はよく過冷却する。しかし、古来、「水は過冷却させにくいもの」という伝承があった。「水を過冷却させるには、十分に精製した水と良く洗浄された容器を用い、振動のない静穏な環境下で注意深く冷やすことが肝要である」と思われていた。なぜこのような誤った科学知識が広まったのだろうか？著者の直観では、自ら検証することなく、知識として受入れ、あるいは知力だけで納得して、盲目的に伝承されてきたことに問題があったのだと思う。上の伝承はビーカーに入った水の冷却の場合には当てはまる。それは水面が空気に露出し、空気中から落下する微粒子が氷晶核となって凍結を誘導していたと思われるからである。「蓋のついた容器では状況が一変する」ことは本章はしがきにペットボトル入り名水や瓶入り炭酸水が簡単に過冷却し、何か月も過冷却を続けると述べた通りである。

液体の水から固体の氷ができる液相成長、気体の水蒸気から氷ができる気相成長などの結晶成長を熱力学的にみてみよう。液相、気相、固相のギブスの自由エネルギーをそれぞれ G_l , G_v , G_c とする。ギブスの自由エネルギーは系の内部エネルギーを U , 圧力を p , 体積を V , 温度を T , エントロピーを S とすると、

$$G = U + pV - TS \quad (5.1)$$

と表される。液相 (l) と固相 (c) からなる系のギブスの自由エネルギーを G とすると

$$G = G_c + G_l \quad (5.2)$$

である。

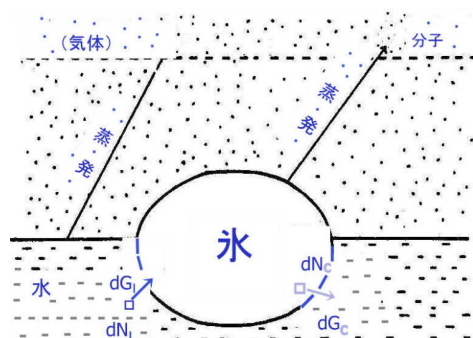


図 5.1 相平衡

この系の液相の分子の数を N_l ，固相の分子の数を N_c とする。平衡状態で液相と固相の間に dN_c ， dN_l 個の分子の出入りが行われたとしても，平衡にあるから自由エネルギー G に変化はない。つまり，

$$dG = (\partial G_c / \partial N_c) dN_c + (\partial G_l / \partial N_l) dN_l = 0 \quad (5.3)$$

分子 1 個当たりのギブスの自由エネルギー，つまり，固相と液相の化学ポテンシャルを μ_c ， μ_l とすると，

$$\begin{aligned} \mu_c &= (\partial G_c / \partial N_c) PT \\ \mu_l &= (\partial G_l / \partial N_l) PT \end{aligned} \quad (5.4)$$

となる。

相平衡では両相の化学ポテンシャルは等しいから，

$$\mu_c = \mu_l \quad (5.5)$$

である。したがって，

$$\mu_c < \mu_l \quad \text{または} \quad \mu_c < \mu_v \quad (5.6)$$

のとき，結晶は成長する。

液体の温度 T が平衡温度 T_m より低い（過冷却）とき，液体の化学ポテンシャルの減少分 $\Delta\mu$ は

$$\Delta\mu = \mu_l - \mu_c = L' \Delta T / T_m \quad (5.7)$$

$\Delta T = T_m - T$ は過冷却度， L' は 1 分子当りの融解熱

で与えられる。液体から固体に変わることによって系の自由エネルギーが 1 分子につき $\Delta\mu$ だけ減少するから，結晶相がより安定となり氷が成長する。

式(5.7)の導き方

固相と液相それぞれの 1 モル当たりのギブスの自由エネルギー G_c ， G_l は

$$G_c = U + pV_c - T_m S_c \quad \text{平衡状態では} \quad G_c = G_l \quad \text{なので} \quad 0 = p(V_l - V_c) - T_m(S_c - S_l)$$

$$G_l = U + pV_l - T_m S_l \quad S_l - S_c = L/T_m \quad \text{なので} \quad p(V_l - V_c) = L$$

ただし， V_l ， V_c は 1 モル当たりの体積， L は 1 モルの融解熱である。

過冷却状態のギブスの自由エネルギー $G_c + dG_c$ ， $G_l + dG_l$ は

$$G_c + dG_c = U + pV_c - TS_c' \quad \text{過冷却状態では} \quad \Delta G = dG_l - dG_c = p(V_l - V_c) - T(S_l' - S_c')$$

$$G_l + dG_l = U + pV_l - TS_l' \quad = L - T(L/T_m) = L(1 - T/T_m) = L \Delta T / T_m$$

となり，過冷却水から氷に変わる際，1 モル当たり $\Delta G (= dG_l - dG_c)$ だけギブスの自由エネルギーが減少する。 ΔG を 1 分子当たりの自由エネルギーの変化 $\Delta\mu$ に書き直すと，アボガドロ数 6×10^{23} を N とし， $L/N = L'$ (1 分子当たりの融解熱) とし

$$\Delta\mu = L' \Delta T / T_m \quad (5.7)$$

と表され，(5.7) 式が導かれる。ここで $L' (=L/N)$ は 1 分子当たりの融解熱である。

過飽和水蒸気中からの氷の成長は水蒸気 (G) と氷 (C) の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$

$$\Delta\mu = \mu_g - \mu_c \quad (5.8)$$

が結晶成長の駆動力となる。

実際の気相の蒸気圧を P ，氷の飽和蒸気圧を P_{si} とすると， $\Delta\mu$ は

$$\Delta\mu = \mu_g - \mu_c = kT \ln (P/P_{si}) \quad (5.9)$$

と表される。

(5.9) 式の導き方

平衡状態にある気相と結晶相の化学ポテンシャル μ_g ， μ_c は

$$\mu_g = u + P_{si} v_g - TS_g \quad \text{平衡状態では} \quad \mu_g - \mu_c = P_{si}(v_g - v_c) - T(S_g - S_c) = 0$$

$$\begin{aligned} \mu_c &= u + P_{si}v_c - TS_c & T(S_g - S_c) &= P_{si}(v_g - v_c) \\ \text{蒸気相の蒸気圧が } P \text{ に変わって、結晶成長が始まるとすると} & & & \\ \mu_g &= u + Pv_g - TS_g & \text{両相の化学ポテンシャルの差 } \Delta\mu & \text{は} \\ \mu_c &= u + P_{si}v_c - TS_c & \Delta\mu &= \mu_g - \mu_c = (Pv_g - P_{si}v_c) - T(S_g - S_c) \\ & & &= (Pv_g - P_{si}v_c) - P_{si}(v_g - v_c) = v_g(P - P_{si}) \\ & & & P v = kT \quad \text{なので} \quad v = kT/P \quad \text{である。} \end{aligned}$$

したがって、

$$\Delta\mu = \int_{P_{si}}^P v dP = \int_{P_{si}}^P (kT/P) dP = kT \ln P/P_{si} \quad (5.9)$$

式(5.7) と式(5.9) は等しいので

$$L' \Delta T / (kT_m) = \log_e (P/P_{si}) \quad L'/k = L/R$$

したがって、飽和水蒸気圧 P_{si} は、

$$P_{si} = P_0 \exp[-L' \Delta T / (kT_m)] = P_0 \exp[-L \Delta T / (RT_m)] \quad (5.10)$$

となる。 T を K , P を Pa で表すと、

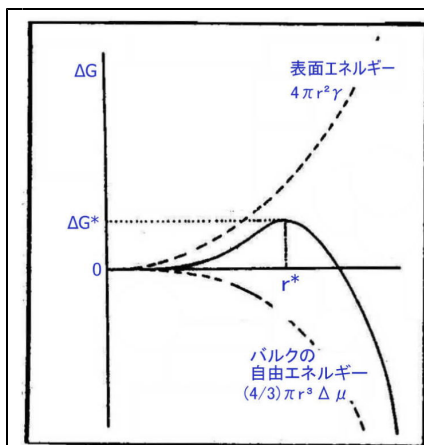
$$P_{si} = 3.438 \times 10^{12} \exp(-6132/T) \quad T : K, P : Pa \quad (5.11)$$

となる。

5.2 過飽和水蒸気中での水滴の発生、均一核生成

水蒸気（気相）の中に現れる水滴はどのような機構で発生するのだろうか？乱雑に飛び交う水分子が活発に集合・離散を繰り返していることは既に述べたが、ある集合がある瞬間、偶然に大きな水滴に成長していくのであろうか？水滴は微細になるほど不安定で素早く気相（分子）に分解してしまう。ある質量の水分子の集合を考えよう。小さな分子の集合（微水滴）にする場合、大きな微水滴の集合より、集団（水滴）の数が増える。簡単な計算から分かることであるが、小さな集団を多数作るほど系の表面エネルギーが増大して、不安定度が増すのである（この場合、体積エネルギーは集団の選び方に依存しない。粉塵爆発では微粉末のもつ莫大な表面エネルギーが一気に解放される。）。しかし、ある大きさ以上の集団になると、表面エネルギーの寄与が減少して、水滴の系は安定化に向かう。

気相（水蒸気）中における水滴の発生、水中での氷の発生など、相変化には核生成(nucleation)として均一核生成(homogeneous nucleation)または自発核生成(spontaneous nucleation)と不均一核生成(heterogeneous nucleation)の二種がある。不均一核生成は気体や液体中の不純物を核にして液化や凍結が始まるものであり、一方、均一核生成は不純物を含まない純粋な気相や液相からの液化



や凍結である。過飽和水蒸気中に半径 r の水滴が生成される際、系の自由エネルギーの変化 ΔG は水の表面エネルギーを γ 、一分子当りの水滴の体積を v_l 、気相と液相の一分子当たりの化学ポテンシャル差を $\Delta\mu (= \mu_v - \mu_l)$ とすると、

$$\Delta G = (-4 \pi r^3 / 3 v_l) \Delta\mu + 4 \pi r^2 \gamma \quad (5.12)$$

となる。気相の化学ポテンシャルを μ_v 、液相の化学ポテンシャルを μ_l 、気相の圧力を P 、液相に対する飽和水蒸気圧を P_{sw} とすると、

$$\Delta\mu = \mu_v - \mu_l = kT \ln (P/P_{sw}) \quad (5.13)$$

となる。上式は水蒸気が液体に変わるときの自由エネルギーの減少である。水滴の半径が Δr だけ増大したときのギブスの自由エネルギーの変化 ΔG は、

図 5.2 結晶の臨界半径 $\partial G / \partial r = (-4 \pi r^2 / v_l) \Delta \mu + 8 \pi r \gamma = 0$ であり、体積エネルギーの変化率は水滴の大きさの 2 乗に比例して減少し、一方、表面エネルギーの変化率は水滴の大きさに比例して増大することを示している。 ΔG の極大値 ΔG^* を超えると、水滴が大きくなるほど ΔG は小さくなる。この $\Delta G^* (\partial G / \partial r = 0)$ の時の水滴の半径 r^* を臨界半径という、

$$r^* = 2r / (\Delta \mu / v_l) = 2v_l \gamma / \Delta \mu \quad (5.14)$$

$$= 2 \gamma M / [RT \rho \ln(P/P_{sw})]$$

となるので、臨界核生成の自由エネルギー ΔG^* は、

$$\Delta G^* = 4 \pi r^2 [(-\Delta \mu / 3v_l) (2v_l \gamma / \Delta \mu) + \gamma] = 4 \pi r^2 (1/3) \gamma$$

$$\Delta G^* = (16/3) \pi (\gamma^3 v_l^2 / \Delta \mu^2) \quad (5.15)$$

となる。

$\Delta \mu$ が大きいほど (P/P_{sw} が大きい、つまり、気相の蒸気圧 P が大きいほど) ΔG^* は小さく、結晶を成長させるための臨界半径 r^* が小さくなり、水滴が発生しやすくなる。水蒸気過飽和度 P_{sw} が高いほど水滴が発生しやすいことを意味する。

式(5.15)の別の導き方

ε : 過飽和水蒸気中に発生する新相 (微水滴) の単位体積当たりのエネルギー低下量

γ : 新相 (微水滴) の単位表面積当たりの表面エネルギー

とすると

微水滴の発生による系のエネルギー変化量 $\Delta G (= G_v - G_l)$ は、

$$\Delta G = -(3/4) \pi r^3 \varepsilon + 4 \pi r^2 \gamma \quad (5.12)$$

で表される。

臨界半径 r^* は $\partial G / \partial r = 0$ となる r であるから、上式を微分して

$$r^* = 2 \gamma / \varepsilon \quad (5.A1)$$

をえる。 r^* を式(5.12)に代入すると

$$\Delta G^* = -(3/4) \pi (2 \gamma / \varepsilon)^3 \varepsilon + 4 \pi (2 \gamma / \varepsilon)^2 \gamma$$

$$= (16 \pi / 3 \varepsilon^2) \gamma^3 \quad (5.13)$$

分子一個当たりの体積を v_l として、単位体積に含まれる分子の個数は $1/v_l$ であるから、

$$\varepsilon = \Delta \mu / v_l \quad (5.A2)$$

(5.A2) の関係を式(5.13)に代入すると、式(5.15)

$$\Delta G^* = (16/3) \pi (\gamma^3 v_l^2 / \Delta \mu^2) \quad (5.15)$$

が得られる。 ΔG^* と核発生頻度 f との間には $f \propto \exp(-\Delta G^* / RT)$ の関係がある。

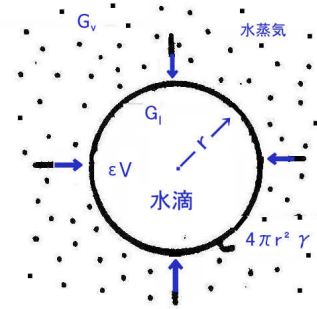


図 5.3 水滴の発生

5.3 過冷却水中への氷晶芽 (embryo) の発生

過冷却水中に球形の氷晶芽が発生する場合を考えよう。単位質量当たりの氷と水の自由エネルギーを g_s , g_l とすると、過冷却水と氷の自由エネルギーの差として式(5.12)と同様の関係が成り立つ。

$$\Delta G = (g_s - g_l) (4/3) \pi r^3 \rho + 4 \pi r^2 \sigma \quad (5.16)$$

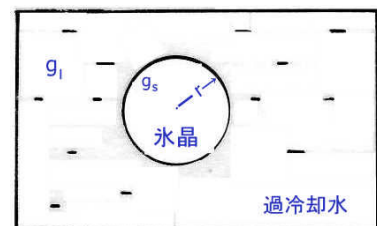
ただし、 σ は水と氷の界面エネルギーである。 $g_l - g_s = \Delta \mu$ とすると、エントロピーを s_l , s_s , 融解熱を L , 融点を T_m とすると、 $\Delta \mu$ は $T(s_l - s_s)$ に等しく、 $s_l - s_s = L/T_m$ なので、過冷却水中に発生する臨界の氷の大きさ r^* を示す式(5.14)に対応する式は

$$r^* = -2 \sigma / (g_s - g_l) \rho = (T_m / T) (2 \sigma / \rho L) \quad (5.17)$$

となる。

$2 \sigma / r^*$ は氷球の表面張力による圧力 dP に等しく、 dP の圧力を加えることによる融点降下 ΔT は

$$\Delta T = (T_m / L) (v_l - v_s) dP \quad \text{であるから、}$$



$$\Delta T = 2 \sigma T_m (v_l - v_s) / r^* L \quad (5.18) \quad \text{図 5.4 過冷却水中の氷晶}$$

s_l は水のエン트로ピー, s_s は氷のエン트로ピー, L は氷の融解熱, T_m は $r \rightarrow \infty$ での氷の融点である。
 $\sigma = 2 \times 10^{-4} \text{N/m}$, $T_m = 273 \text{K}$, $L = 334 \text{kJ/kg}$ とすると, 氷の臨界半径 r^* と平衡温度 T_e の関係は表 5.1 のようになる。

表 5.1 氷の臨界半径 r^* と平衡温度 T_e

r^* , m	∞	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
dP, Pa	0	40	400	4000	40000
T_e , K	273.00	273.00	272.96	272.79	270.91

過冷却水滴中の単位体積あたりに存在する臨界氷晶芽 (embryo, 臨界半径を有するクラスターの数) の数を n_{r^*} , ボルツマン分布を仮定すると,

$$n_{r^*} = n_L \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (5.19)$$

と表せる。 n_L は単位体積中の水分子の数, k はボルツマン定数である。

氷晶芽が臨界 embryo に成長するためには, 水分子が水中をかきわけて embryo の表面に向かって拡散してゆかなければならない。

水分子の自己拡散に対する活性化エネルギーを Δf とすると, 水分子クラスターに対して 1 個の水分子が毎秒組み込まれる割合 B は,

$$B = (kT/h) \exp(-\Delta f/kT) \quad (5.20)$$

で表される。ただし, h はプランク定数, Δf は活性化エネルギーである。

したがって, 過冷却水滴の単位体積あたり, 単位時間に形成される臨界 embryo の個数 J は $n_{r^*}B$ に等しく,

$$J = (n_L kT/h) \exp(-\Delta f/kT) \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (5.21)$$

となる。

$$n_L = (6 \times 10^{23} \text{ 個/mol}) / (18 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}) = 3 \times 10^{28} \text{ 個/m}^3$$

$$k = 10^{-23} \text{ J/K}, \quad h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}, \quad n_L kT/h = 10^{41} \text{ m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}, \quad T = 2.33 \times 10^2 \text{ K} (= -40^\circ \text{C})$$

$$\Delta f/kT \text{ の値は } -2^\circ \text{C で } 10, \quad -22^\circ \text{C で } 15, \quad -30 \sim -40^\circ \text{C で } 18 \text{ という見積もりがある。}$$

式(5.21)は近似的に次のように表せる。

$$J = \Phi \exp(-\Delta G^*/kT) \quad \Phi = 10^{27} \text{ s}^{-1} \quad (5.22)$$

体積 V の過冷却水内に一つでも臨界半径を越えた安定核が生成されると, 氷晶が発生する。つまり,

$$JVt = 1 \quad (5.23)$$

のとき, 体積 V の水滴は t 時間(sec)で凍結する。水滴半径を $1\mu\text{m}$ および $10\mu\text{m}$ としたときの, 過冷却温度と核の出現時間の関係は表 5.2 のようになる。

表 5.2 過冷却温度と凍結開始時間

過冷却度 ℃	水滴の半径	
	$r=1\mu\text{m}$	$r=10\mu\text{m}$
-36°C	187 日	4.5 時間
-37°C	6.9 日	10 分
-39°C	42 分	2.5 秒
-40°C	5 分	0.3 秒
-41°C	30 秒	0.03 秒

温度が -35°C より高いとき, 過冷却水滴 (雲粒) は殆ど凍結しない。 -36°C より大きな過冷却下では, 凍結開始までの時間は温度と水滴の体積に著しく敏感になる。

例えば, 半径 $10\mu\text{m}$ の雲粒は -36°C で凍結開始までに 4.5 時間かかるが, 3°C だけ温度の低い -39°C では, わずか 2.5 秒で凍結を開始する。 $10\mu\text{m}$ での凍結開始時間を 1000 倍したものが, $1\mu\text{m}$ の凍結時間となっている。

5.4 分子論的な成長機構

氷表面に秒速 500m もの高速で降り注ぐおびただしい数の水分子は表面に密着しながらある距離を動き回る。その間に、ある分子は氷の結晶に組み込まれ、他の分子は再び蒸気相に舞い戻ると説明されている。もちろん、極めて小数ではあるが直接氷に組み込まれる水分子もある。このとき、どういふ場合に水分子が氷に組み込まれ、またどういふ条件のときに分子は氷の表面を離脱するのであるうか。これに答えるには分子サイズでの氷の表面構造を理解する必要がある。

氷表面には空気を構成する窒素分子、酸素分子も激しく衝突している。これらの分子は表面に接近するにつれ速度を減じ、分子の運動エネルギーの一部が表面の水分子との間のポテンシャルエネルギーに変わっていく。次いで、氷表面の水分子が元の位置に復元するときの力で水蒸気分子は反発され空気中に戻る。このとき表面から受けたエネルギーが再び分子の運動エネルギーに戻る。

衝突によって分子が速くなれば、表面の分子が水蒸気分子にエネルギーを与え、自らは冷えるのであり、逆に、衝突後の水蒸気分子の速さが遅くなっていれば表面が加熱されていることになる。分子の衝突の際のエネルギーのやりとりで冷却や加熱が行われるのである。

分子オーダーから見た氷の表面は図 5.5 のように平滑ではなく、様々なサイズのステップ (段差)、ら回転位などの欠陥が分散している。結晶相の分子の結合エネルギー ϕ と分子の熱運動のエネルギー kT の比を α 、つまり、 $\alpha = kT/\phi$ とすると、 α の値によって表面の粗さが図 5.5 のように変化する。分子は平滑な面上には吸着しにくく、凹凸部のステップに付着するか、窪みに落ち込む形で氷に組み込まれると考えられている。単純な一つのステップが結晶の一方の端から他端へ進めばそのステップは消失する。この場合、次の新しいステップが生成されるまで、結晶は成長できなくなる。

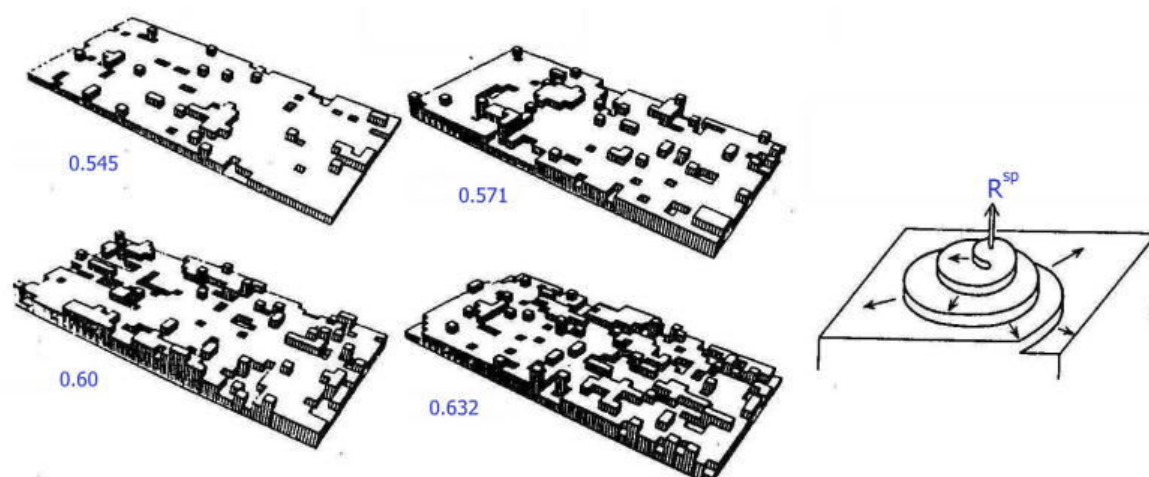


図 5.5 分子オーダーから見た氷表面の構造 (黒田「結晶は生きている」サイエンス社、より転載)

そこで、成長中ステップが消失せず、常に存続する「ら回転位」も考え出され (実際に存在) ている。単純なステップは著しく多く、階段の高さは 1 分子のこともあれば、何段もの階段であったり、そりたつ壁のこともある。表面に衝突した水分子は瞬間的に結晶に組み込まれたり、離脱したりするのではない。表面を滑るように、酔歩するように移動して、あるものはステップに辿り着き、結晶の一員となり、またあるものはステップに巡り会えず表面を離脱する。

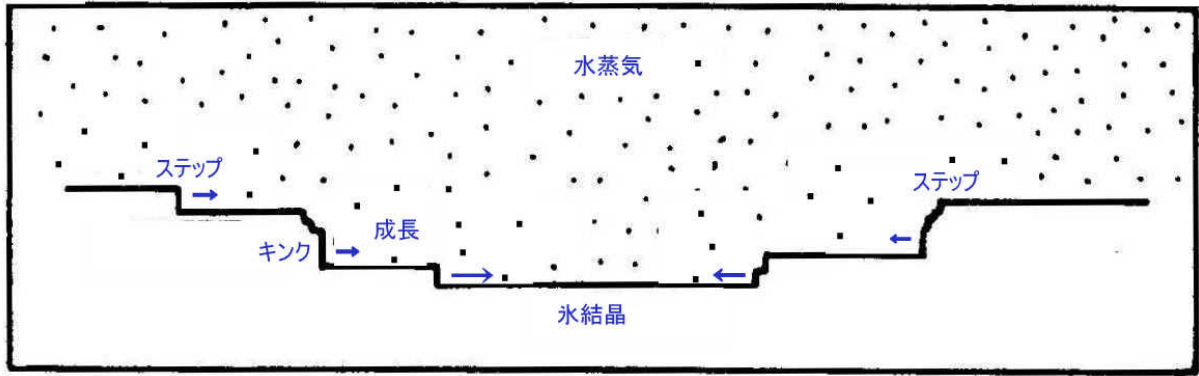


図 5.6 ステップの成長

ステップの成長速度が氷の底面(0001)と柱面(10 $\bar{1}$ 0)で異なることに注目した雪結晶成長の説明が Mason, Hallet, 小林楨作らにより行われた。単位時間に結晶表面の単位面積に入射する水分子の流量（フラックス）を F としよう。これらの分子は表面を移動して、ある時間内に適当なステップにたどりつくると結晶に組み込まれるが、他の分子は再び表面を離れる。結晶の成長におけるステップの高さは 10nm 程度の大きなものも観察される。図 5.6, 5.8 のような左右から接近するステップを観察したところ、間隔が 1 μ m 程度の距離に接近するまでステップの接近速度は変わらなかった。

高さ h のステップの接近速度を考えてみよう。分子の衝突・固着で成長（migration を含まない）する質量増加は $F \cdot h$ (g/ms) である。一方、表面の移動(migration)による質量の増加は移動距離を x_s として、 $2x_s \cdot F$ である。ステップの成長速度を v とすると、質量の成長は

$$\rho_i h v = Fh + 2x_s F \quad (5.24)$$

となる。 $x_s \gg h$ の場合、成長は主に表面上の分子の移動によっておこり、 $v \propto 1/h$ となる。

氷の底面上の移動速度を x_s 、柱面上の移動速度を x_p とすると、

$x_s > x_p$ のとき a 軸方向に成長 板状、樹枝状成長

$x_p < x_s$ のとき c 軸方向に成長 針状、角柱状成長

表面に衝突した分子はすぐに跳ね返るのではなく、ある時間 τ の間、表面上を移動する（さまよう）と考えられている。蒸気相と吸着相のポテンシャルエネルギーの差（これは吸着分子の活性化エネルギーに等しい）を W_s 、吸着分子の振動数を ν とすると、

$$\tau = (1/\nu) \exp(W_s/kT) \quad (5.25)$$

である。

氷の昇華熱は 2839J/g、水 18g にはアボガドロ数 6×10^{23} 個の分子が含まれるから、1 分子当たりの昇華エネルギーは 8.52×10^{-20} J/分子となる。吸着エネルギー W_s をこの半分、

$W_s = 4.26 \times 10^{-20}$ J、 $\nu = 10^{13}$ s $^{-1}$ 、 $T = 258$ K(= -15 °C) とすると、 $\tau = 10^{-8}$ s となる。

吸着層内での分子の拡散距離 x_s は

図 5.7 分子のポテンシャル

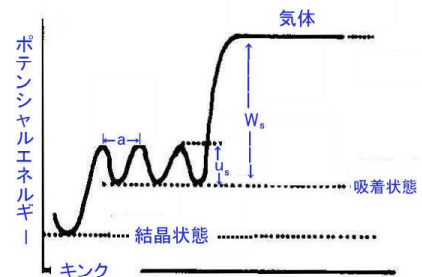
$$x_s = (D_s \tau)^{1/2} \quad D_s: \text{表面拡散係数}, \quad \tau = \text{寿命 sec} \quad (5.26)$$

表面拡散係数は吸着エネルギーが小さいほど、また温度が高いほど大きくなる。分子間距離を a 、表面拡散に対する活性化エネルギーを U_s とすると、

$$D_s = a^2 \nu \exp(-U_s/kT) \quad (5.27)$$

となるので、式(5.26)に式(5.27)と式(5.25)を代入すると、表面拡散距離 x_s が次のようになる。

$$x_s = a \exp[(W_s - U_s)/kT] \quad a: \text{平均格子定数} \quad (5.28)$$



温度 T が低くなると、 x_s は大きくなる。

$$x_s \approx 10^2 a \quad (5.30)$$

メーソンや小林は相互に接近するステップの移動速度を測定した。相対するステップが十分離れているときはステップ間に落ちた分子は左右どちらか一方にしか到達できない。ステップから離れ過ぎた分子は再び空間に戻り、ステップは一定速度で接近する。しかし、ステップが近づいて、分子がどちらのステップへでも到達できるようになると、ステップに集まる分子の数が減少しはじめ、ステップの接近速度が減少すると考えられた。

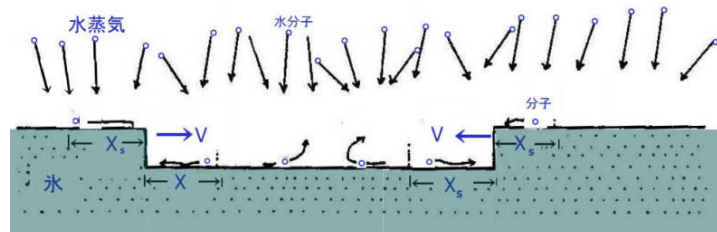


図 5.8 隣接するステップの接近

ステップの接近速度が減少すると考えられた。ステップが減速を始める時のステップ間の距離を測定して氷表面に飛び込んだ水分子が表面を移動する距離 X_s (平均移動距離, Migration) に等しいとして X_s の決定が行われた。(ステップは微分干渉顕微鏡で識別できる程度の大きさで測定された) 氷の底面 (0001) に対する過飽和水蒸気量を

0.2g/m^3 として、温度を変えながら X_s の測定を行ったところ図 5.9 の実線(黒線) で示す温度依存性が得られた。 X_s は温度によって小さくなったり、大きくなったりすることが注目される。英国のメーソン(Mason)は氷の柱面上の平均移動距離を図 5.9 の破線のように仮定して(温度による結晶形の変化をうまく説明できるように仮定して導かれたのが破線(赤線)), 各温度領域における結晶形の説明を試みた。

図 5.9 および図 5.10 で不思議に思われるのは温度の低下とともに減少した分子の平均移動距離 X_s がなぜ再び増大に転ずるのか? なぜ極大を経て再び減少するのか? ということであろう。これに対しては十分な説明がなされていないようである。平均移動距離による氷の結晶形の説明は一つの試みなのであり、平均移動距離を使わない別の説明も試みられている

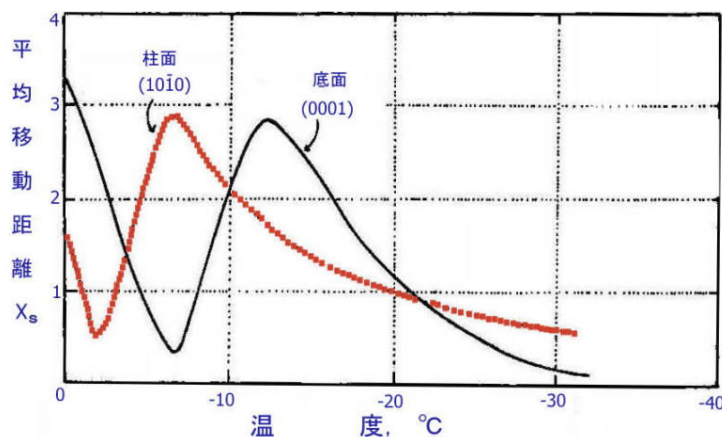


図 5.9 氷の結晶面[(0001), (10 $\bar{1}$ 0)] 上での分子の平均移動距離

(Bryant, Heuvel, Mason et. al., Phil. Mag., 1963)

敢えて説明を試みれば、黒田登志雄が氷の表面構造の特異性に注目したように高温で荒れていた表面構造が温度の低下とともに一度は平滑になり、さらに過飽和度が下がると再び荒れた面を経て、低温では再度平滑になるという仮定である。水分子は荒れた面で氷に組み込まれやすく、平滑面では衝突分子のうち安定な場所に到達するものが激減すると考えることである。この考えが当たっているかどうかは実験による決定を待たなければならない。

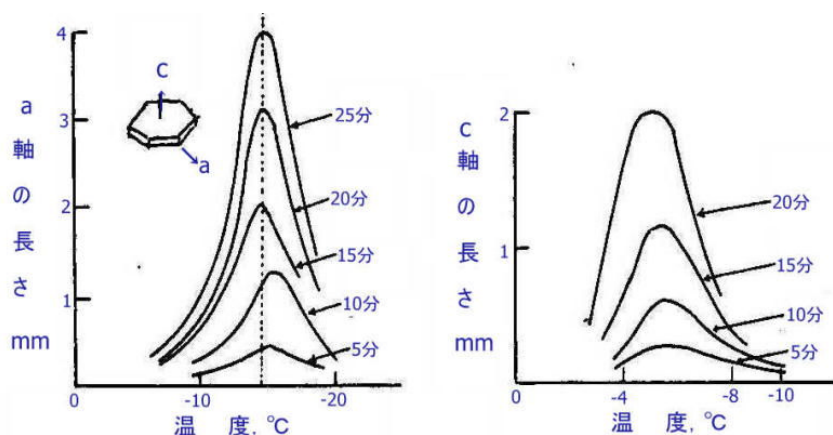


図 5.10 温度による雪結晶の a 軸方向と c 軸方向の成長速度の違い

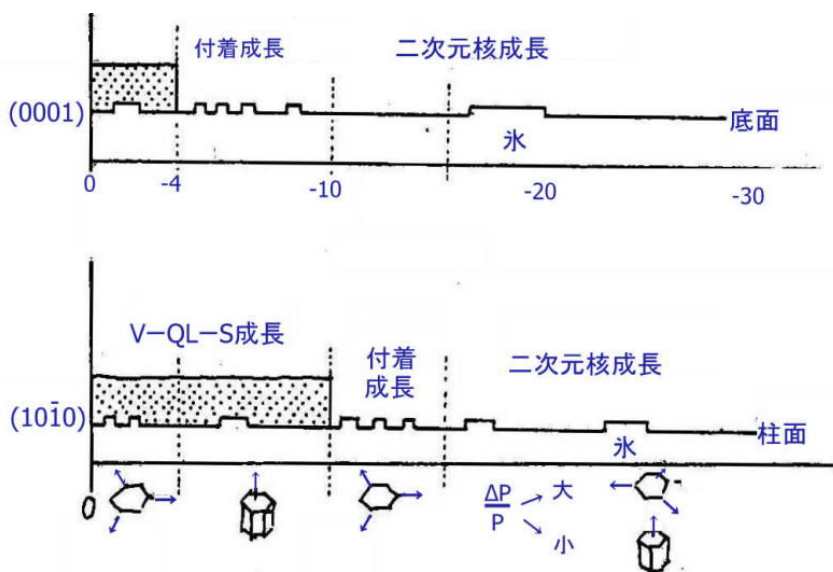


図 5.11 氷の底面(0001)と柱面(10 $\bar{1}$ 0)の表面状態
(黒田登志雄「結晶は生きている」サイエンス社、より転載)

黒田は表面の荒れ具合と疑似液体膜の存在領域が氷の(0001)面と(10 $\bar{1}$ 0)面で異なることに注目して氷の結晶形の説明を試みた。図 5.11 は黒田の仮定した氷の表面状態である。

雪の結晶が温度に対して敏感に反応して結晶形の形状を変える理由にはいくつかの試みがあることを述べた。著者は凝結係数に注目した結晶形の説明を提案したい。凝結係数の大きい面の成長速度は大きくなるから、氷の底面と柱面との凝結係数の温度依存性の解明が待たれる。凝結係数の大小が氷の幾何学的な凹凸の分布よることは十分考えられる。この凝結係数は水蒸気密度と氷の昇華速度あるいは成長速度を実験的に決定することによって知られるであろう。

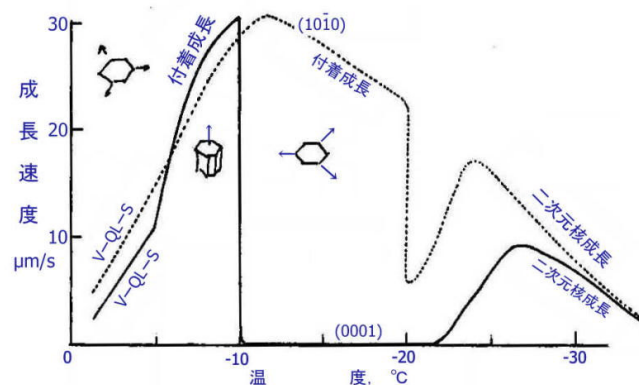


図 5.12 水飽和における(0001)面の成長速度と(10 $\bar{1}$ 0)面の成長速度の温度依存性
(黒田登志雄「結晶は生きている」サイエンス社、より転載)

過飽和水蒸気中に成長する氷結晶（気相成長）

水蒸気相の水蒸気の密度を ρ_v ，水蒸気の拡散係数を D とすると，結晶に向かう水蒸気流（フラックス） q は

$$q = -D \frac{\partial \rho_v}{\partial r} \quad (5.31)$$

氷の結晶が球形（半径 r_0 ）で成長する場合を考える。

蒸気相に描いた半径 r の球面に流れ込む蒸気流 Q は r 'の大きさに関係なく一定だから，

$$Q = 4 \pi r^2 D \frac{\partial \rho}{\partial r} = C \quad (\text{一定})$$

$$\text{つまり} \quad 4 \pi D \int_{r_0}^{\infty} d\rho = C \int_{r_0}^{\infty} dr/r^2 \quad (5.32)$$

$$\text{積分すると} \quad 4 \pi D (\rho_{\infty} - \rho_r) = -C/r_0 \quad Q = C = 4 \pi D r_0 (\rho_{\infty} - \rho_r) \quad (5.33)$$

Q は氷球の質量 m の増加速度 dm/dt に等しいから

$$dm/dt = 4 \pi D r_0 (\rho_{\infty} - \rho_r) [= Q] \quad (5.34)$$

を得る。

$$dm = 4 \pi r^2 \rho_i dr \quad (5.35)$$

なので，この関係を式(5.34)に代入して，

積分すると

$$r^2 - r_0^2 = (D/\rho_i)t \quad \text{つまり} \quad r = [r_0^2 + (D/\rho_i)(\rho_{\infty} - \rho_r)t]^{1/2} \quad (5.36)$$

一方，水蒸気の凝結により発生する潜熱 $L(dm/dt)$ は気相中へ熱伝達（熱伝導）により流れるので，気相の熱伝導率を k ，気相の温度を T_{∞} ，氷球表面の温度を T_r ， c を定数として

$$Ldm/dt = 4 \pi c k (T_r - T_{\infty}) \quad (5.37)$$

の関係がある。これに式(5.35)の関係を代入して，表面温度 T_r を求めると，

$$T_r = T_{\infty} + (LD/c k) (\rho_{\infty} - \rho_r) \quad (5.38)$$

を得る。

5.5 水の凍結，円板氷，水中氷

過冷却水の凍結として，100 分の 1℃程度の小さな過冷却下で円板氷（晶氷）の発生することが知られている。円板の広い面は氷の結晶学的な底面(0001)であり，水中に発生する。海水の凍結の場合にも無数の円板氷が海中で発生し，それらが成長しながら表面に浮上する。そのため表面層が円板氷を薄く敷きつめたグリースアイス状になることも知られている。

氷の成長面は平面とは限らない。特に，静水が凍結する場合には氷の底面や水槽の側面あるいは容器底面から水中に向かって薄い板状の氷（水中氷）が成長することもよく知られている。水中氷の広い板の面は底面(0001)であるが，する初期の氷と水中氷成長方向は b 軸

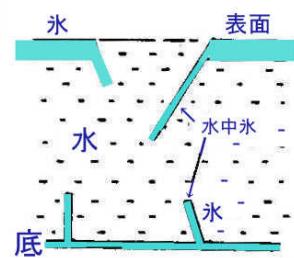
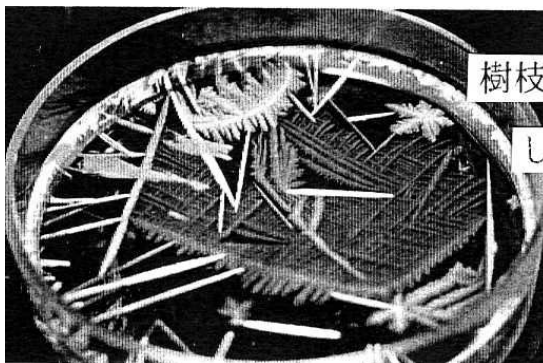


図 5.14 水面に発生

($\langle 10\bar{1}0 \rangle$) 方向である。水面にできる氷の形状は様々に変化し，凍結のたび毎に発生する氷の形態は異なるのが普通である。図 5.14 の写真には針状氷，円板氷から成長した樹枝状氷，針状氷の縁から水中に伸びた水中氷，針状氷の一方の縁から水面を覆うように伸びたシダ状氷が認められる。

5.6 上に伸びる氷（ストロー氷、ホッパーアイス）

コップやシャーレなど容器に入った水が凍るとき、水面には針状やしだ状、円板状、樹枝状などの結晶が発生し、表面を埋めていく。そして、稀に図 5.16 ~ 17 の写真のような水面から上に突き出るように伸びた氷が形成されることがある。この突き出た氷は水が氷に変わるとき、体積が増加することによって作られたものであり、ストロー氷と呼ばれる。ストロー氷の中には上部ほど水平断面が大きくなるものがあり、このストロー氷から、成長中に何らかの原因で水が脱落すると、上に広がった空洞をもつホッパー状になることから、ホッパーアイスと呼ばれることもある。ついでに述べると、俗に言われる「逆さつらら」という呼称は、成長機構から考えると適切な呼称とはいえない（つららは重力引かれて側面を流下する水が下端で凍るが、ストロー氷は氷の内側（側面ではなく内側）を重力逆らって水が押し上げられ上端で凍る）。水をストロー氷先端まで押し上げるには容器が氷で密栓された状態になっていて、水圧が加わる必要がある。

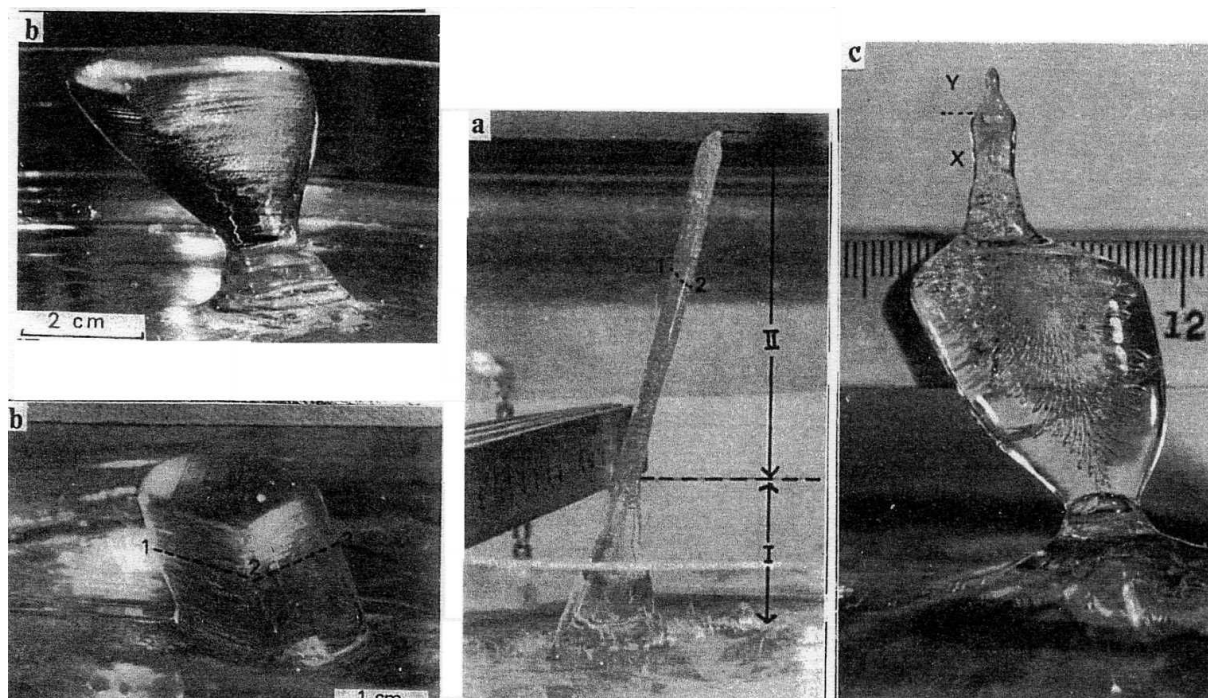


図 5.15 上に伸びたストロー氷（対馬・鈴木重尚，低温科学，A.30, 1072）

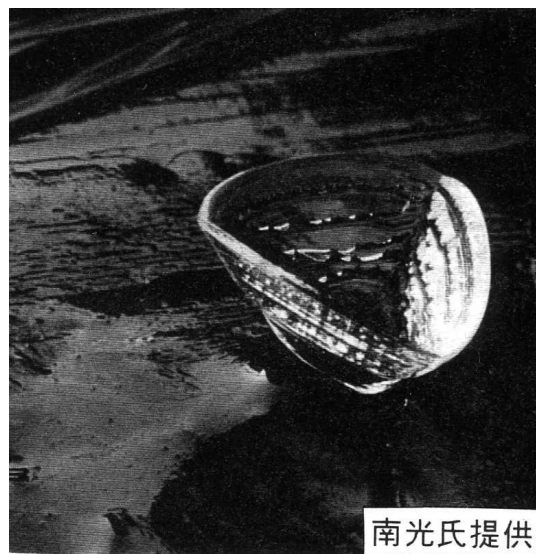
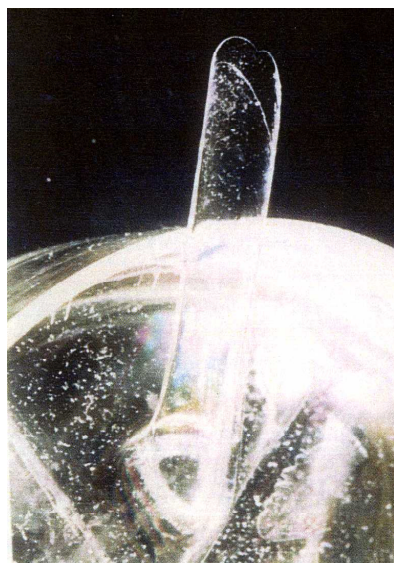


図 5.16 ストロー氷、ホッパーアイス

成長中の氷の表面をよく観察すると、広い氷の板の間にいつまでも凍らずに残っている開水面がある。開水面は三角形の形状をしていることが多く、その三辺は鏡のように平滑な氷の薄い板である。開水面はこの氷に保護されて、いつまでも凍結せずに維持されているようである。表面の氷の板が厚さを増すことによって全体の体積が増大し、それに相当する量の水（体積増加分に相当する水）が開水面に供給される。開水面に水が盛り上がり、側面が凍って水面が僅かに高くなる。これを繰り返すことによって柱の側面の壁を上には伸ばしながら、氷が上に伸びていく。つまり自ら氷の入れ物を作りながら氷が伸びていくのである。上に伸びるにつれシャーレ内の水圧は増していく。水の圧力で体積増加分の水がストロー状氷を通して先端まで押し上げられている。氷は上に伸びるだけでなく、壁の厚さを増す方向にも伸びる。つまり、チューブ状の筒の厚さを増しながら上方へ伸びていくのである。

水面の凍り方は二つとして同じものではなく、それを反映して上に伸びる氷も変化に富んでいる。

図 5.16 のような写真の氷は表面の氷の弱い部分を突き破って押し出された水が次々に凍ってできると説明されたことも一時はあった。しかし、詳しい研究の結果、氷の内部には図 5.17 のように水の供給される通路があった。氷が突き破られる時には水は氷の表面に広がってしまい、突出する氷はできないことも明らかになり、初期の誤った解釈は修正された。雲物理学の分野で、過冷却水滴の凍結の際に小さい「つの」のついた氷球がしばしば観察される。この説明も圧力による氷殻の突き破り説が支配的であったが、ストロー氷の形成機構を知った読者は、その説明を簡単には納得せず、疑問を懐くことであろう。

5.7 つららと氷筈

つらら (Icicle) は積雪寒冷地の冬の風物詩の一つである。雪の積もった屋根の軒先からつらは鉛直に垂れ下がるように伸びる。雪の融け水がつららの表面を覆うように流下し、先端から滴となって離れていく。つららの先端は窪んでおり、窪みを埋めた水の下端は垂れ下がっている。つらは表面から冷やされているから、中心部は寒気が到達しにくく、冷えにくい。そのため、遅れて成長し、先端が窪みとなるのである。

つらは外気で冷やされながら、真下に伸び、一方、被膜状に流下する水の一部は凍って太さも増す。このような凍結様式はつららの水平断面や鉛直断面の薄片観察からも推測できる。

つららの薄片で注目されるのは水平断面、鉛直断面とも小さな結晶粒から構成されていることである。北陸地方のようなほとんど 0℃ に近い条件下で成長するつららの場合、透明度の高いつらが観察され、構成する結晶粒も数個と少なく、断面全体に渡って単結晶のこともある。

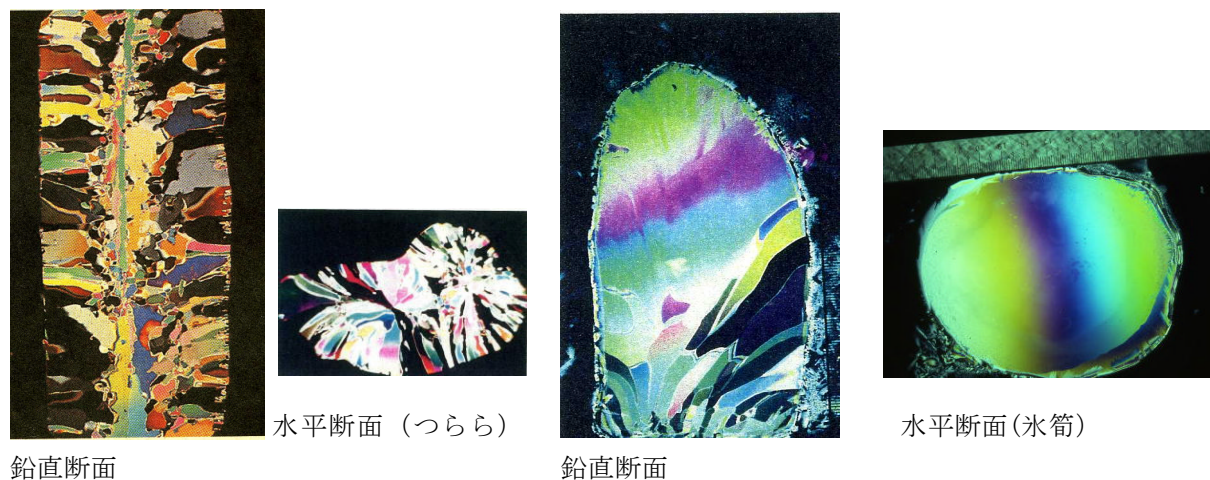


図 5.17 つらら（左）と氷筈（右）の薄片

氷筈は洞窟やトンネルの出入口に見られる。天井から供給される水滴があり、床の方に水が凍結できるような寒さがあると、床から真上に伸びる氷筈 (Ice stalagmite) が形成される。氷筈の中には全体が一つの単結晶つまり巨大単結晶からなる氷筈が見い出され注目された。

図 5.18 のように氷筈の垂直断面では根元に多数存在した小さな結晶粒は 50mm 程度上部では、すでに水平断面全体にわたり、単結晶化している。氷筈がつららと異なって巨大単結晶に成長する原因は先端の氷の形状が凸形をしていることによる。成長の過程で結晶粒は中心線から放物線状に離れて



図 5.18 単結晶氷筈の大量人工育成

いき、自ら消失していく。つららでは先端が凹形をしていたので、先端で新しい結晶粒が次々形成されやすく、多結晶となったのである。

氷筈のこのような特性は巨大単結晶氷の大量製造に応用され、図 5.19 の写真では長さ 200m の製氷室で 4800 本もの氷筈が同時に育成された。20 秒程度の間隔で滴下する +2 °C の水滴は氷筈先端に衝突し、先端付近を覆うように広がる際に氷の表面をごくわずかに融解し、その後ただちに再凍結する。この繰り返しのによって、氷筈は継ぎ目のない結晶となって成長していくのである。氷は c 軸方向に育成され、太さ 150mm、長さ 0.4 ~ 0.5m の単結晶氷筈から水平にスライスされた氷の薄板 60 万枚を長野市エムウェーブ室内スピードスケートリンク全面に敷きつめられ、低摩擦の高速リンク実現に利用された。

5.8 過冷却度と凍結速度

氷が過冷却水の中に成長する速度は過冷却が大きいほど速い。図 5.20 には $-2 \times 10^{-4} \text{ °C} \sim -10 \text{ °C}$ の過冷却度に対する氷の成長速度が示されている。 -10^{-4} °C というような小さな過冷却は水に雪を浸すことによって容易に得られる。雪粒の曲率のため雪粒自身に圧力が加わり、融点降下が発生する。その値が -10^{-4} °C 程度になるのである。

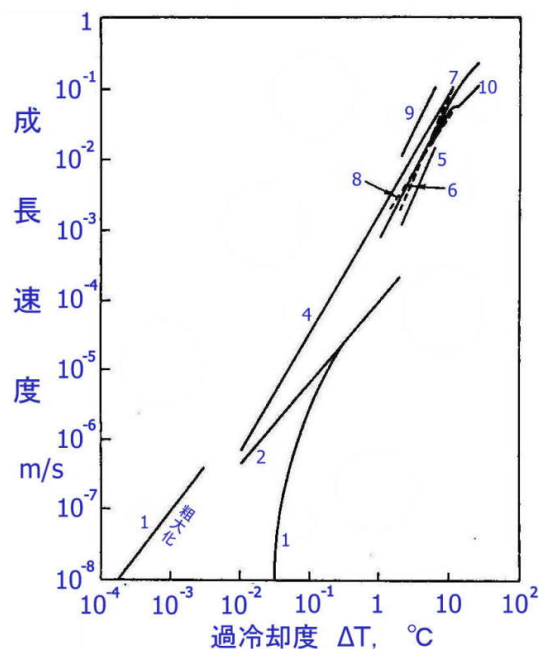


図 5.19 過冷却水中での凍結速度

1 は水に浸った雪粒の粗大化の実験から得た著者の値

11 はペットボトル (500ml) に入った水の凍結から決定された。対馬の実験による

(前晋爾, 雲物理特集 I 氷の物性, 気象研究ノート, 121 号, 1974)

大きな過冷却はペットボトルや洗浄したガラス管に純水を満たせば簡単に実現され、核となる氷など

を接触させると、管内が凍結する。進行する氷先端の位置を測定して成長速度が決定される。ペットボトルに入った過冷却水では、蓋を開き氷片を落とすと、上端から凍結を開始し、樹枝状の綿毛のような氷が下端に向かってほぼ一定速度で伸びていく。図 5.19 では得られた成長速度の範囲は $10^{-6} \sim 0.1 \text{ m/s}$ であった。

過冷却炭酸水の驚くべき安定性

500mL のガラス瓶入り市販炭酸水は -5°C から -10°C に容易に過冷却する。この炭酸水の過冷却における驚くべき事実とは瓶を激しく振り回し、炭酸水を攪拌しても過冷却が続ける（過冷却が破れない）ことである。純水の場合には、緩い攪拌を加える場合には過冷却が続けるが、少し激しく攪拌すると即座に過冷却は破れ、凍結が開始する。炭酸水の特徴は激しく攪拌しても過冷却が破れないところにある。

この炭酸水の過冷却について「圧力融解による氷点降下」というしばしば誤った説明がなされている。このような誤りが生まれる原因として蓋を緩めるとガスが吹き出したり、泡が吹き出すことの体験が関係していると思われる。圧力によって -5°C まで氷点降下させるには 650 気圧（ $=65\text{MPa}$ ）もの高压が必要であり、ガラス容器は破損してしまう。では、なぜ炭酸水は過冷却するのであろうか。これに対する信頼できる説明はまだない。一つの説明として、炭酸イオンの周りに水分子が配向し、水分子の振動を抑制することが考えられる。水分子は分子振動しているが、この振動が抑制されるほど水は凍りにくくなることが知られている。炭酸イオンの周りに水分子が配向することで、核形成が抑制されると考えられる。

なぜ炭酸水は激しい攪拌に対しても過冷却が続けることが可能なのか。未解決の課題である。過冷却した純水に振動や衝撃を与えるとなぜ凍り始めるのかも同じ疑問である

5.9 水の凍結の際の氷の成長

湖面や海面が氷点下の気温に長くさらされると、表面に発生した氷は厚さを増していく。氷の成長面には多数の結晶粒があり、それぞれの結晶面によって成長速度はわずかに異なるから、図 5.20 の

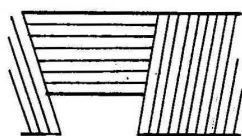


図 5.20 Wedge Out

ように成長の遅い結晶粒は隣接する結晶粒に侵入され、くさび状に消失していく。これを Wedge Out という。結晶粒の淘汰を伴う成長は Preferred Growth によって起っている。通常の過冷却条件では、氷の結晶は b 軸方向の成長が最も速く、他の方向、たとえば c 軸方向などの成長速度が遅いことによって生ずるものである。

不純物を含む水溶液（海水）から氷の結晶が発生する場合には、成長面は平行な無数の薄い氷の板から構成される。板の部分構成する氷は純氷であり、氷の板と板との間に濃縮された水溶液が挟まれる。海水の成長の場合には氷に挟まれた水溶液の部分はブライン（Brine）と呼ばれ、氷の板の中に取り込まれる。ブラインのあるものはお互い連結されていて、木の幹から放射状に伸びる多数の枝のようになって、ブラインチャンネルを構成している。海面から持ち上げれば液

熱伝導方程式の導出

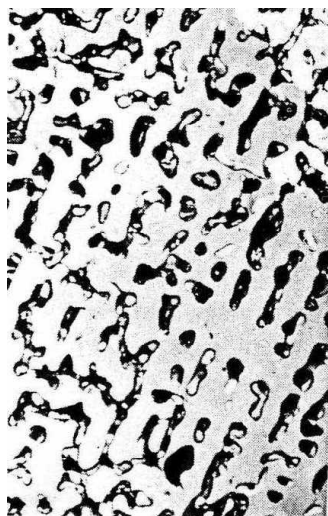


図 5.21 ブライン細胞を含む海水

$T+dT$		T
\rightarrow	λ, c, ρ	\rightarrow
q_{in}		q_{out}
x		$x+dx$

$$q_{in} = \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) S dt \quad (5.40)$$

$$q_{out} = \lambda \left[\frac{\partial (T + dT)}{\partial x} \right] S dt \quad (5.41)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) dx \quad (5.42)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) dx \right] = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) dx$$

$$q_{out} = \lambda \left[\frac{\partial T}{\partial x} + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) dx \right] S dt \quad (5.43)$$

$$q_{out} - q_{in} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) S dx dt$$

$$S dx dt = (\rho dx S) c dT \quad (5.44)$$

$$\partial T / \partial t = (\lambda / c \rho) \partial^2 T / \partial x^2 \quad (5.45)$$

λ : 熱伝導率, c : 比熱, ρ : 密度

の一部が氷体から滴り落ちる。氷温が下がれば、ブライン細胞は縮小し内部の海水はさらに濃縮される。逆に、温度が上がるにつれブライン細胞は壁面の氷の一部を溶かして大きくなる。

急流の小川には過冷却の水が流れていることがある。この場合、水は表面で凍るのではなく、川の底にある石や突起物に凍り付くように成長する。氷が成長するにつれ浮力が増すから、多量の氷が付着した大きな石は水流で容易に移動する。

河川の流れが過冷却し、水力発電所の取水口（ゲート）が氷で塞がれることもある。船から降ろした碇いかりや海中のロープに氷が凍着することも知られている。海にも過冷却が存在するのである。このような条件下で成長する氷をアンカーアイス（底氷）という。

5.10 Stefan の解

水温全体が 0°C にあると仮定しよう。

時刻 $t = 0$ で表面温度を u_0 に変えたとしよう。表面には氷の板が発生し、時間の経過とともに氷厚が増していく。この場合の経過時間 t と氷厚 H の関係を導こう。

氷の板の中での熱伝導方程式は氷の熱伝導率を λ 、氷の比熱を c 、氷の密度を ρ 、氷の表面を X 軸の原点として氷の成長方向に X 軸をとると、

$$\partial u / \partial t = (\lambda / c \rho) \partial^2 u / \partial x^2 \quad (5.46)$$

である。

境界条件を $x = 0$ で $u = u_0$

$x = H$ で $u = 0$

と仮定し、温度拡散係数を κ [$= \lambda / c \rho$] とすると、

この解 u は誤差関数(*erf*)を用いて

$$u = u_0 \operatorname{erf} [(x/2) / (\kappa t)^{1/2}] \quad (5.47)$$

となる。

全層が最初 0°C の水で、時刻 $t=0$ で表面温度が u_0 (< 0) に変わり、以降 u_0 一定を持続したとする。

(氷の下面は水に接し、上面が空気に接していて、水側の熱伝達は空気側より高いから、この仮定は氷形成の初期段階にはあてはまらない。或る程度以上の厚い氷に当てはまるものである。また氷の表面温度が気温に等しくなれば大気側での熱伝達は 0 となるから氷が成長できないという不都合もあることに注意)。氷の厚さを H 、氷の熱伝導率を k_i 、密度を ρ_i 、氷の融解熱を L 、 dt 時間に増す氷の厚さを dH とすると、 dt 時間の氷内部の熱流量 q は

$$q = k_i u_0 dt / H = L dH \quad (5.48)$$

となる。 H を含む項と、 dt の項に整理して積分すると

$$\int_0^H H dH = (k_i / L \rho_i) \int_0^t u_0 dt, \quad (5.49)$$

$$\int_0^t u_0 dt = \sum u_0 t = \text{積算寒度} \quad \text{なので} \quad (5.60)$$

$$H = 2(k_i / L \rho_i)^{1/2} \sum u_0 t$$

を得る。

たとえば、 -10°C が 10 日間続いたときの氷の厚さは、

0.35m となる。

淡水湖の深層の水温は水の密度が最大となる 4°C である。全体が 0°C ではなく、天然の湖水の氷結のように 4°C の一様な温度の水の表面が冷やされて、氷が成長していく場合の気温、経過時間と氷の厚さについては Neumann の解がある。

注：式(5.48)の仮定は或る程度厚さを増した氷に対して当て

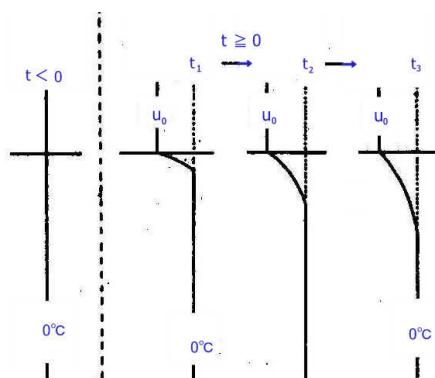
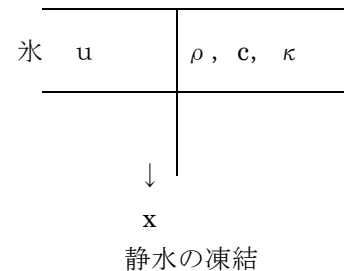


図 5.22 湖水の凍結

はまり，特殊な場合を除き，湖水，海水など大気に接する凍結初期の薄い氷にはあてはまらない。水の熱伝導率に比べ，熱伝導率が高く，充分大きな熱容量をもつ金属板などに密着した水の凍結が特殊な場合に相当する。

水面や氷面が空気に接している場合で，水面と気温，氷面と気温の間に温度差が存在しなければ，空気から水面や氷面への熱の流れは生じないから，水面も氷面も冷やすことはできない。実測によると，薄い氷の間は氷面の温度は気温に関係なく 0℃に近い（わずかに 0℃より低い）状態で経過する。

熱伝導方程式 (5.46) の解 (5.47) の導出例

熱伝導方程式 (5.46) は大変簡潔な表現の式である。しかし，この解を求めることは甚だしく難しい。位置 x と時間 t の二つの変数を含む熱伝導方程式は湖水の凍結（積算寒度と氷の厚さ），凍土の形成，一般に水の凍結に密着した問題である。そこで，式 (5.16) の一つの導き方をここに示したいと思う。

解法にはラプラス変換を利用するから，まずラプラス変換の説明から始めよう。関数 $\theta(t)$ がある。 $\theta(t)$ に e^{-st} を乗じ， t について 0 から無限大まで積分した値を $\Theta(s)$ とする。つまり，

$$\int_0^{\infty} \theta(t) e^{-st} dt = \Theta(s) \quad (5.B1)$$

これが $\theta(t)$ のラプラス変換である。たとえば，

(1) $\theta(t) = X$ (定数) のラプラス変換は $\int_0^{\infty} X e^{-st} dt = [(-X/s) e^{-st}]_0^{\infty} = X/s$ ，したがって $\Theta(s) = X/s$ (5.B2)

(2) $\theta(t) = t$ のラプラス変換 $\int_0^{\infty} t e^{-st} dt = [-(t/s) e^{-st} - (1/s^2) e^{-st}]_0^{\infty} = 1/s^2$ したがって $\Theta(s) = 1/s^2$ (5.B3)

(3) $\theta(t) = \sin t$ のラプラス変換 $\int_0^{\infty} (\sin t) e^{-st} dt = \Theta(s)$ (5.B4)

$$[(\cos t) e^{-st}]' = -(\sin t) e^{-st} - s(\cos t) e^{-st} \quad (5.B5)$$

$$s[(\sin t) e^{-st}]' = s(\cos t) e^{-st} - s^2(\sin t) e^{-st} \quad (5.B6)$$

の関係があるので

$$\int_0^{\infty} d/dt [(-\cos t) e^{-st} - s(\sin t) e^{-st}] dt = [(-\cos t) e^{-st} - s(\sin t) e^{-st}]_0^{\infty} = 1 \quad (5.B7)$$

$$= \int_0^{\infty} [-(\sin t) e^{-st} - s(\cos t) e^{-st} + s(\cos t) e^{-st} - s^2(\sin t) e^{-st}] dt$$

$$= \int_0^{\infty} (-1 - s^2) [(\sin t) e^{-st}] dt$$

となるので $\int_0^{\infty} (-1 - s^2) [(\sin t) e^{-st}] dt = 1$ つまり $\int_0^{\infty} [(\sin t) e^{-st}] dt = -1/(1+s^2) = \Theta(s)$ (5.B8)

(4) $d\theta/dt$ のラプラス変換

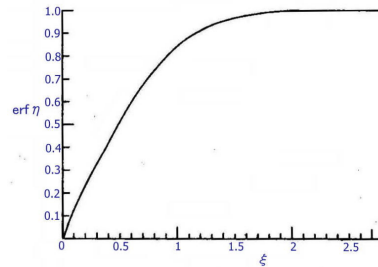
$$d/dt (\theta e^{-st}) = (d\theta/dt) e^{-st} - s\theta e^{-st} \text{ であり，} \quad (5.B9)$$

$$s \int_0^{\infty} \theta e^{-st} dt = s\Theta(s), \quad [\theta e^{-st}]_0^{\infty} = -\theta(0) \text{ なので，}$$

$$\int_0^{\infty} (d\theta/dt) e^{-st} dt = [\theta e^{-st}]_0^{\infty} = -\theta(0) + s\Theta(s) \quad (5.B10)$$

表 5.3 ラプラス変換表

$\theta(t)$	$\Theta(s)$
c (定数)	c/s
t	$1/s^2$
$\exp(at)$	$1/(s-a)$
$\sin(at)$	$a/(s^2+a^2)$
$\cos(at)$	$s/(s^2+a^2)$
$\operatorname{erfc}[a/(2t^{1/2})]$	$(1/s) \exp(-as^{1/2})$
$\int_0^t f(t-\xi)g(\xi)d\xi$	$F(s)G(s)$



誤差関数 $\operatorname{erf} \eta = (2/\pi^{1/2}) \int_0^{\eta} e^{-at^{1/2}} d\xi$

(5) $d^2\theta/dx^2$ のラプラス変換

$$\int_0^{\infty} (d^2\theta/dx^2) e^{-st} dt = (d^2/dx^2) \int_0^{\infty} \theta e^{-st} dt = (d^2/dx^2) \Theta(s,x) \quad (5.B11)$$

以上の準備ができたので，熱伝導方程式

$$\partial\theta/\partial t = \kappa \partial^2\theta/\partial x^2 \quad (5.B12)$$

の解法に取りかかろう。左辺のラプラス変換は上の (4) で求めた式 (10) から

$$\int_0^{\infty} (d\theta/dt) e^{-st} dt = -\theta(0) + s\Theta \quad (5.B10)$$

右辺のラプラス変換は (5) で求めた式 (11) から

$$\int_0^{\infty} (d^2\theta/dx^2) e^{-st} dt = d^2\Theta(s,x)/dx^2 \quad (5.B11)$$

したがって，ラプラス変換された熱伝導方程式は

$$-\theta(0) + s\Theta = \kappa d^2\Theta(s,x)/dx^2 \quad (5.B13)$$

この解は次式となる。

$$\Theta = \theta(0)/s + A \exp[(s/\kappa)^{1/2}x] + B \exp[-(s/\kappa)^{1/2}x] \quad (5.B14)$$

十分深い湖水の加熱，4℃以下への冷却の場合には， $x \rightarrow \infty$ で Θ が有限の値を持つために

$A = 0$	(5.B15)
$x=0$ で $\Theta = 0$ なので	
$0 = \theta(0)/s + B$ したがって, $B = -\theta(0)/s$	(5.B16)
$\Theta = \theta(0)/s - [\theta(0)/s] \exp[-(s/\kappa)^{1/2}x] = \theta(0) [1/s - (1/s) \exp(-as^{1/2})]$	(5.B17)
ただし, $a = x/\kappa^{1/2}$	
ラプラス変換の逆変換を行うと,	
$\theta = \theta(0) [1 - \operatorname{erfc}(a/2t^{1/2})] = \theta(0) \operatorname{erf}[(x/2)/(\kappa t)^{1/2}]$	(5.B18)

式(5.B18)が熱伝導方程式の解である。

気温がプラスの時の氷の生成

ここに紹介するのは私が大学院生の頃、吉田順五教授から教わった海面の奇妙な凍結についてである。

①表面層が非常に薄くかつ密度が下層ときわめて違っている。
 ②有効放射が十分強い。大気が非常に乾燥し、非常に透明
 という条件のとき、海面に氷の発生が観測されている。

1934 年 9 月 5 日 Traurenberg 湾でペルセウス号の航海時にプラスの気温で氷の発生するのが観察された。正午頃雲は全くなく、無風、気温 2.6 °C、湿度 65 %であった。海の最上面の水温は +4.9 °C、海水の塩分濃度は 32.7 パーミル、水深 64m のところの水温は 4.18 °Cであった。全く静かな海面には時々完全に真水のきれいな氷ができ、薄い氷膜が現れた。風が吹いてさざ波がおこると氷は消えてしまった。

Scoresby(1882)は再三に渡りプラスの気温で氷が発生するのを観察した。「雲天で温度計が-17 °Cを示している時に海面は凍らないのに、静かな晴れた日に太陽が水平線下に沈むと温度計は 2.2 °C以上だったのに海は凍り始めた」と記されている。

北陸地方の冬の初めは気温が氷点下になることは殆どないのであるが、平地でもよく氷が観察される。雲のない夜間には気温がプラスなのに自動車のフロントガラスに氷が張り、屋外の容器の水面に薄い氷が張る。快晴無風の時には太陽が低い角度に傾きかけただけで、雪の断面の日影部分では凍結が始まる。その時、気温は勿論プラスであり、水平な雪の表面では融解が続いているのである。このようなプラスの気温の下での凍結には放射冷却が関与している。

5.11 氷晶(frazil ice)

水が冷却されると、凍結の始まる前にわずかに過冷却し、その水の中に円板状の氷晶が発生する。円盤氷は 0.05 °Cの過冷却で発生するといわれる。円盤氷に関しては荒川淳^{きよし}の有名な研究がある。浅い水槽に入った水を僅かに過冷却させ、攪拌棒で激しく攪拌すると、無数の円板氷が発生する。円盤氷は薄い円盤状の氷であり、円盤面が光を反射してキラキラ光ることもある。初めは図 5.23(1)のように薄い円盤状である。やがて同図(2)のように円盤の縁から多数の樹枝状結晶が現れ、同図(3)のように樹枝を伸ばしていく。これらの樹枝のうち a 軸方向が優勢となり、図 5.23(4)を経て六花状の成長へと変わっていく。1966 年札幌で低温科学国際会議が行われ、北海道大学の研究施設見学会で、荒川淳の円盤氷実演は結晶成長で有名な Frank 教授が魂を奪い、時間の流れが止まったかのように見入っていたという逸話が生まれた。これは後に結晶成長における形態不安定研究の端緒となった。

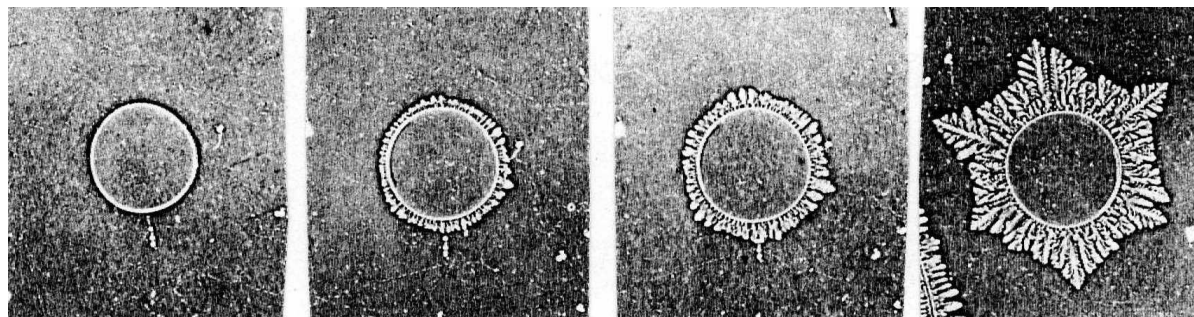


図 5.23 円盤氷の成長 (荒川淳; K.Arakawa, J. Glaciology, Vol.2, No.17,1955)

筆者は引き上げ法による大きな単結晶氷製造装置で、水槽底部(深さ 0.4m)のマグネットスターラーを回転させたところ円盤氷を見た経験がある。回転するマグネット部から円盤氷が次々と発生し、水中を浮上していった。水面には 10mm 以上の円盤氷の層が形成された経験がある。

海氷の成長では海面からわずかに内部の海水の中に次々に氷晶が発生して、海面がグリースで覆われたような流動性のある氷晶の集まりになることもある。

Barnes は過冷却水に氷片を入れると、まず液がいくらか濁り、「氷霧」という現象が起こること、次いで、氷の粒子が集まって綿状になり、これが成長して海綿状の塊になることを観察した。Artberg の観察によると、水中氷は両面が鏡のように平らで、縁は磨き上げられたように滑らかであった。直径は 2 ～ 8 mm、厚さは 0.1 mm 以下の円形をしていた。

急流河川などでは底氷（アンカーアイス）の成長量は表面にできる氷の量の 4 ～ 5 倍に達する。Angara 河では殆どが底氷からできているという。

大気中で氷の結晶が発生するときも氷晶から始まる。大気中の氷晶は小さな六角柱であることが圧倒的に多い。

水面や氷面から単位面積、単位時間当たり q_0 の割合で熱が奪われる時、初めの温度を T_0 とすると、 t 時間後の表面温度 T_s は、

$$T_s = T_0 - 2q_0(1/kc\rho)^{1/2}(t/\pi)^{1/2} \quad (5.61)$$

で与えられる。

ただし、 k は水や氷の熱伝導率、 c は水や氷の比熱、 ρ は水や氷の密度である。これらに数値を代入すると水の場合の表面温度 T_s は次式となる。

$$T_s = T_0 - 7.2 \times 10^{-4} q_0 t^{1/2} \quad (5.62)$$

式(5.62)は一定の割合で冷却や加熱が行われる条件下での表面温度の変化にも応用できる便利な式である。

気体の凝縮、液体の凍結、固体の融解の核形成

気体(水蒸気)の凝縮に低温室から暖かい部屋に出た時のメガネの曇り、冬期混み合ったバスに乗り込んだ時のメガネの曇り、バスの窓の結露などがある。この場合、微細な水滴が無数に発生している。メガネを拭いてもまだメガネが冷たい間は再度無数の微水滴が現れる。この場合、メガネの表面や窓ガラスには無数の核が存在している。液体の凍結の場合にも凍結核が必要である。ペットボトルに入った水(名水など)はよく過冷却し、その過冷却温度を長時間持続する。この過冷却水の場合、凍結は一点から始まる。メガネの曇りのように無数の点から始まることはない。直径 0.2m ほどのシャーレに水を入れ -10℃の低温室で冷やすと、水面が氷で覆われるまでには時間を要する。その間に水面には針状や円盤状の複数の氷が現れる。空気中からの落下物が核になったと思われる。シャーレに蓋をして冷やせば水は過冷却し、前のようにはいかない。さて、固体つまり氷の融解の場合は、無数の核があるのだろうか、それとも水の凍結の様に核は少ないのだろうか。氷の融解を詳しく観察したことはないが、氷表面に斑点状の水滴が多数発生ようには思われない。一点から発生して全体に広がるように思われる。氷をガラスに張り付ける際、氷をガラス面に押し付けながら手のひらでガラス下面を温めると溶け水が一点から全面に広がっていくのが観察されるし、ガラスに凍着した氷を手のひらの熱で加熱して溶かす場合も、一点から融解が始まり、全体に広がっていくように思われる。通常、氷に過熱はないといわれる。そのことは融解核が無数にあるように思わせるが、上の観察とは相入れない。もっとも融点に近い温度の氷の表面は疑似液体膜で覆われているという説もあるから、液滴の発生を期待するのに無理があるのかもしれない。氷の融解核について考えてみてはいかがなものだろうか。

5.12 氷の平衡形

氷の平衡形は「結晶の全体積 V を一定とするもののうち、結晶の表面エネルギーの総和を最小にするような形」として定まる。

$$V = \text{一定} \quad (5.63)$$

γ_i : 着目した結晶面(i)の表面エネルギー密度

A_i : 着目した結晶面(i)の面積として

$$\delta (\sum \gamma_i A_i) = 0 \quad (5.64)$$

(5.63)の条件下で(5.64)を解けばよい。

一例として、六角柱の平衡形を考えよう。

中心から底面および柱面に下ろした垂線の長さを h_b , h_p としよう。

柱面の高さは $2h_b$, 柱面の一つの面の面積は $2h_b h_p / \sin 60$, 底面の一边の長さは $h_p / \sin 60$, 一つの底面の面積は $3h_p^2 / \sin 60$ となる。

全体の表面エネルギー E は

$$E = (12h_b h_p / \sin 60) \gamma_p + (6h_p^2 / \sin 60) \gamma_b \quad (5.65)$$

平衡状態では $\delta E = 0$ となるので,

$$(h_p \delta h_b + h_b \delta h_p) \gamma_p + h_p \delta h_p \gamma_b = 0 \quad (5.66)$$

体積 V は

$$V = 6h_b h_p^2 / \sin 60$$

は一定と仮定するので,

$$h_p^2 \delta h_b + 2h_b h_p \delta h_p = 0 \quad \text{つまり} \quad h_p \delta h_b = -2h_b \delta h_p \quad (5.67)$$

式(5.67)の関係を式(5.66)に代入して

$$-h_b \delta h_p \gamma_p + h_p \delta h_p \gamma_b = 0 \quad \text{つまり} \quad -h_b \gamma_p + h_p \gamma_b = 0 \quad \gamma_b / h_b = \gamma_p / h_p \quad (5.68)$$

関係を得る。

一般の結晶に対する Wulff の解は

h_i を結晶内の一点 O (ウルフ点) から結晶表面までの垂直距離を h_i とすると

$$\gamma_1 / h_1 = \gamma_2 / h_2 = \gamma_3 / h_3 = \dots = \gamma_i / h_i = \text{Const.} \quad (5.69)$$

$$\gamma_i = c h_i$$

これをウルフの定理という。

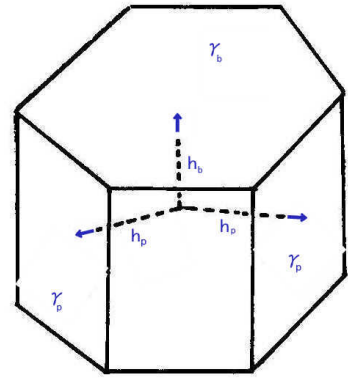


図 5.24 氷の平衡形

5.13 水に浸った雪粒の粗大化 (grain coarsening)

断熱容器の中で雪塊と水が混合すると、図 5.25 の写真のように、雪粒は球形化し、その大きさは時間の経過と共に粗大化し、大きい雪粒は大きくなり、小さい雪粒は消滅して、平均粒径が大きくなる。断熱されているから、熱の出入りはなく、したがって、雪塊の質量は全体としては増大も減小もないのに粗大化が進行する理由は、水に浸った雪粒間に温度の高低が発生し、雪粒間に熱の流れが発生するからである。雪粒間で質量のやりとりが生じ、大きい雪粒はますます大きくなり、小さい雪粒はさらに小さくなって消滅していく。

水中の雪はそれぞれの雪粒(半径 r)に対応する平衡温度で水と共存する。雪粒は水の中では界面張力 σ ($= 0.024 \text{ N/m}$) による圧力 ($2\sigma/r$) を受けて、圧力による融点降下 $\Delta T = A(2\sigma/r)$ (A はクラジウス・クラペイロンの係数: ここでは静水圧下の $A = -7.5 \times 10^{-8} \text{ K/Pa}$ ではなく、氷にだけに圧力 $2\sigma/r$ が加わる場合の係数に相当し 11.5 倍大きい $A = -17.5 \times 10^{-8} \text{ K/Pa}$ となる)により温度がわずかに低くなる (平衡温度)。小さい雪粒ほど雪粒表面に加わる圧力が高く、したがって、融点は低くなる。その結果、平衡温度の高い (粒径の大きい) 雪粒から平衡温度の低い (粒径の小さい) 雪粒へ熱の流れが生じ、大きい雪粒は成長し、小さい雪粒は解けて消滅していくことになる。図 5.25 の写真には天然の積雪塊を水に浸したとき、経過時間ごとの雪粒の大きさが示されている。

このような粗大化は $-0.0001 \sim -0.001 \text{ }^\circ\text{C}$ という極めて微小な過冷却下で進行する。グルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ やデキストリン (澱粉, 分子量数百万) の水溶液に浸った雪粒では成長や融解が界面での平

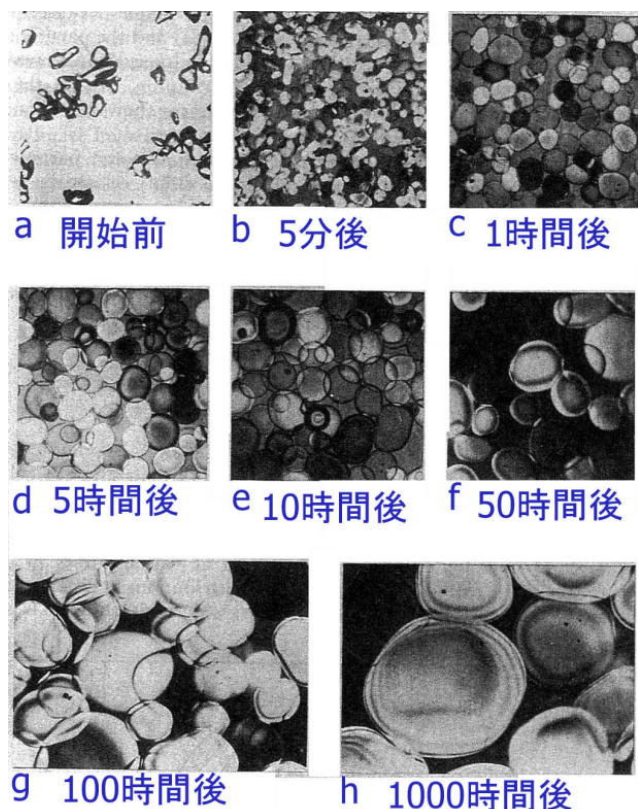


図 5.25 水に浸った雪粒の粗大化 (対馬, 雪氷, 40 巻, 4 号, 1978)

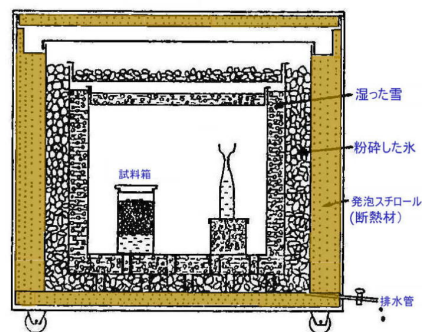
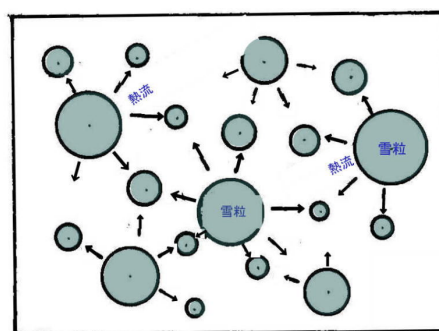


図 5.24 実験装置



平衡温度を変えると同時に濃度の分布をもたらす。大きい雪粒では結晶成長により界面で溶質が析出し、濃度が増し、そのため溶液の平衡温度が平均値より下がる。小さい雪粒では融解により、濃度が薄まり、溶液による平衡温度が平均値より高くなる。それらの結果として、粗大化を抑制するような新たな温度分布と濃度分布が形成される。デキストリンのような高分子を溶かした水溶液では溶質（デキストリン）の拡散が著しく遅いから、粗大化も顕著に抑制される。

経過時間と粒径分布を示したのが図 5.26a である。初め粒径 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ に集中していた分布が、5 時間後には $0.1 \sim 0.7 \text{ mm}$ へ、10 時間後には $0.2 \sim 0.9 \text{ mm}$ 、130 時間後 $0.3 \sim 2 \text{ mm}$ へと分布を広げている。この間、分布のピークは $0.3 \text{ mm} \rightarrow 0.5 \text{ mm} \rightarrow 0.55 \text{ mm} \rightarrow 1.2 \text{ mm}$ へ増大し、平均粒径 ϕ は図 5.26b のように、時間 t の 3 分の 1 乗に比例して増大し、5000 時間後に 3 mm に達している。粗大化は隣接する雪粒の大小関係に依存し、相対的に大きい雪粒が成長し、小さい雪粒は縮小し、やがて消滅する。途中までは成長するが、やがて消失に転ずる雪粒もある。

雪試料は断熱容器に入っているから、試料への熱の出入りはなく、試料の質量は変わらない。試料の内部で雪粒が新しく発生することも観察されていない。それゆえ、平均粒径が増すことは、雪粒の

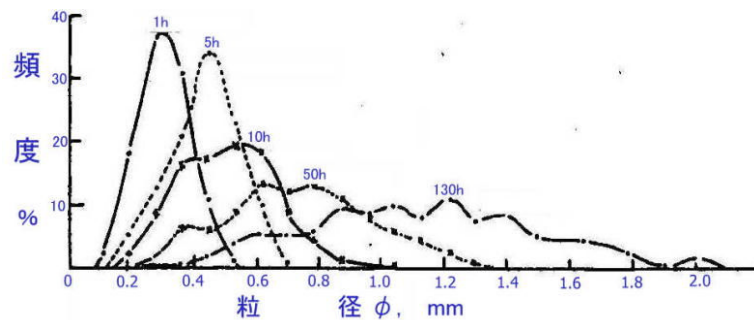


図 5.26a 雪粒の粒径分布の変化

個数が減少することを意味する。

雪粒の平均体積 V は図 5.26c のように経過時間 t に比例して増大している。体積は粒径の 3 乗に比例するから、図 5.26b の関係は $V = \alpha t$ の関係を導く。ここでも、雪試料の全体積は一定に保存されているから、雪粒の平均体積が時間に比例して増大することは、図 5.26c のように、構成

する雪粒の個数が時間に比例して減少することを意味する。全質量が一定で、各雪粒の平均体積が時間に比例して増大することは、構成する雪粒の個数が時間に比例して減少することでもあり、図 5.26d はそのことを示している。

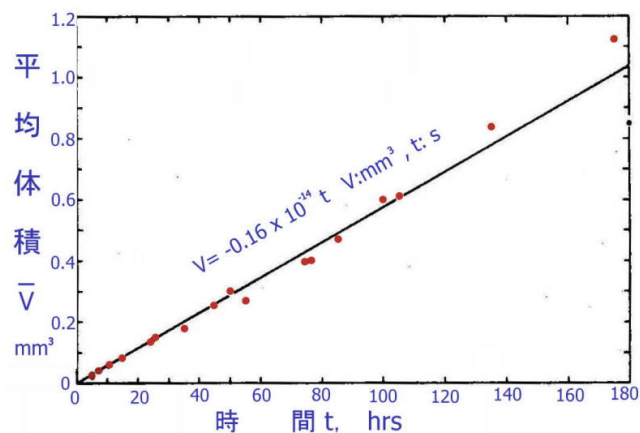


図 5.26b 経過時間と雪粒の平均粒径

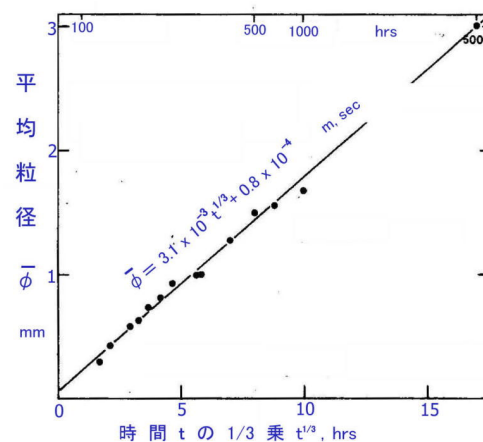


図 5.26c 経過時間 t と雪粒の平均体積

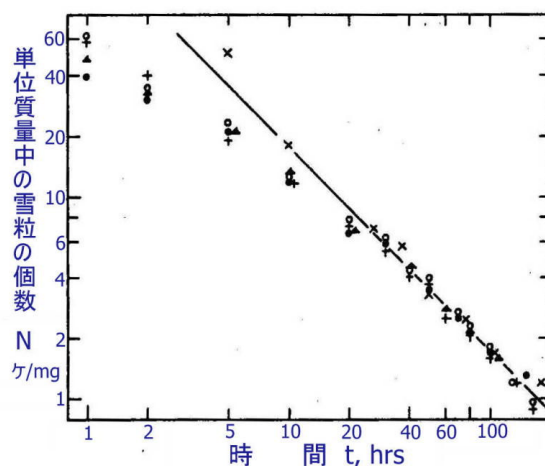


図 5.26d 経過時間 t と単位体積中の雪粒の個数 N (対馬, 雪氷, 40 巻, 4 号, 1978)

急速凍結と緩慢凍結

凍結速度が生物の生死に関係する場合がある。高い温度での凍結つまり緩慢凍結が行われる場合生物は死に、加工食品などは鮮度が落ち変質する場合が多い。しかし、その変質を逆に利用した例もある。高野豆腐は日持ちのしない豆腐を保存食に変えたものであり、南米インカの乾燥ジャガイモは緩慢凍結・融解の繰り返しにより脱水・乾燥させ保存食にしたものである。汚泥を緩慢凍結させ、水分を分離する改質などが挙げられる。

急速凍結には水分の移動が生じないように全体を急速に凍結させる技術が必要である。急速凍結は生物を生きたまま冷凍保存し必要ときに解凍して蘇生させる技術としても利用されている。急速凍結された肉は長期間鮮度を変えずに保存でき、解凍に伴うドリップ(うまみ成分の多く含まれる液)の発生が少ない。

同じ質量なら表面積の大きいほど冷えやすい。冷却温度が低いほど凍結速度は速く、空气中より液体中のほうが、また静水より流水の方がより急速凍結に適している。

5.14 氷の再結晶, 氷結晶の粗大化

南極氷床や氷河の氷はもとをたどれば、天空から舞い降りた小さな雪の結晶が堆積し、変態や圧密を経て形成されたものである。降雪粒子は雪原に積もると同時に変態を始め、丸みを持った粒に変わ

る。雪は後から後から降り続くから、雪面から深く埋まっていく。すると、積雪の自重が徐々に大きくなり、塑性変形も加わって、雪粒間の隙間が埋まって、氷に変わっていく。氷の粒（結晶粒）は初めは小さいが、年を重ねるにつれ、大きな粒に変わっていくのが普通である。これが氷の粗大化、再結晶である。寒冷氷河では何百年、何十万年にも渡って粗大化や再結晶が続くものもある。一方、融け水が氷体内に浸透する温暖氷河では、粗大化や再結晶の速度が非常に速い。わが国の氷の物性研究に使われたアラスカメンデンホール氷河産の巨大単結晶は大人の手の握り拳大から人頭大の大きさがあつたと伝えられる。この巨大単結晶氷は東晃らによる氷物性の研究、黒岩大助による氷の内部摩擦の研究、対馬勝年の単結晶氷の摩擦の研究などに生かされた。

圧縮や引っ張り、温度変化などによって多結晶氷に歪みが加えられるとき、各結晶粒の単位体積当たりの歪エネルギー（歪エネルギー密度）あるいは化学ポテンシャルは結晶粒毎に異なる（加わる力や歪みの方向と結晶粒の結晶主軸との関係が結晶粒毎に異なるから、個々の結晶粒の歪みエネルギー密度が異なる）。この歪エネルギーを解消する形で分子の再配列つまり再結晶化が生ずる。

一般に再結晶の結果、氷多結晶に粗大化が起こる。結晶のある断面に注目したとき、構成する結晶粒が粗大化するということは、その断面に含まれる結晶粒の個数が減少することである。つまり、「大きい結晶粒が小さい結晶粒を併合してより大きな結晶粒に変わる」といい変えることもできる。

鈴木重尚の研究によれば、結晶粒の境界の中には厳密には直線ではなく、わずかに湾曲しているものがある。そのため粒界を介して一方の結晶粒には圧力、他の結晶粒には張力が働き、結晶粒の歪エネルギーに差を生ずる。結晶粒間の境界面が外側に凸形をした結晶粒 A はその曲率のため、圧力が作用し、化学ポテンシャルが高くなる。逆に、内側に凸形をした結晶粒 B には張力が働き、化学ポテンシャルは低くなる。そのため、A と B の結晶境界(図 5.27)で A の分子はエネルギーの低い B の分子に配置換えし、境界が A の方へ移動する。このようにして、ある結晶は大きくなり、別の結晶は縮小し、消滅する。このような経過の繰り返しにより粗大化が進行する。粗大化の過程では必ず消滅する粒子が存在する。

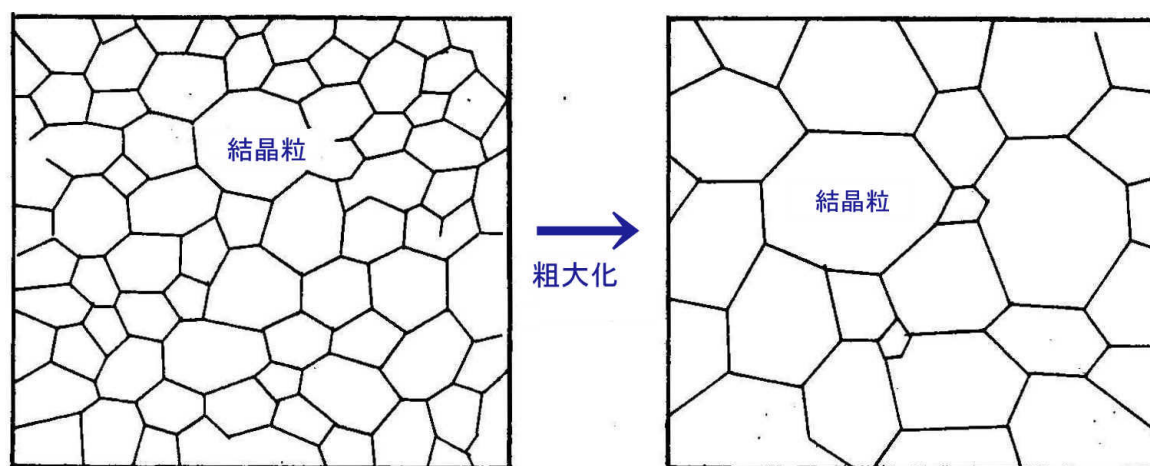


図 5.27 結晶粒の粗大化

5.15 微結晶の成長と縮小（再結晶化）

多数の微結晶粒から構成された氷に歪みが加えられるとき、氷粒子の再結晶化が早い速度で進行する。例えば、 -20°C 程度に冷えたスライドガラスに、筆に染み込ませた 0°C の水を塗ると素早く微結晶が形成される。水温 0°C で凍った薄い氷が、急速に -20°C に冷える。氷はガラス面に凍着しており、ガラスはほとんど伸び縮みしない。一方、氷は収縮率が大きいからガラスに密着した氷には大きな歪みが発生する。

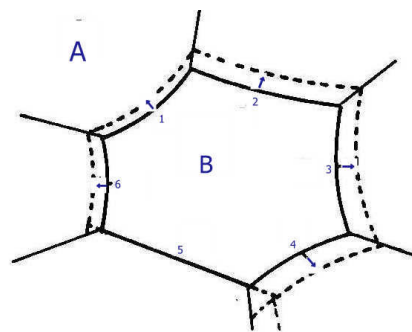
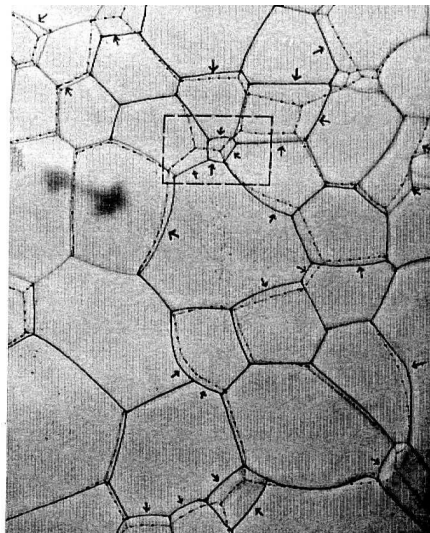
したがって、ガラス面に発生した氷は歪みエネルギーを内蔵しており、目に見える早さで再結晶化が進行する。縮小する粒子は消滅し、拡大する粒子は隣接する粒子を食うような形で拡大していく。これは氷の固体反応とも再結晶化ともいわれる。

結晶粒の内部から見て凸の形状を持つ結晶粒 A は界面の曲率と界面エネルギーによって決まる圧力を受ける。逆に、隣接する結晶粒 B の方は凹の形状を持つことになるので、B の結晶粒内から見て負の曲率を持ち、張力が作用する。圧力が加わればギブスの自由エネルギー G は増し、張力が加わればギブスの自由エネルギーは減少するから、A, B の界面では B が安定になる。そこで、A から B へ分子の組み替えが行われる。

粒界の移動速度

1	10 $\mu\text{m/s}$
2	12
3	24
4	28
5	0
6	12

図 5.27 氷微結晶の成長
(鈴木重尚)



1,2,3,4,6 の境界では B の結晶粒に $\Delta P = \sigma_v / \rho_i < 0$, $\rho_i < 0$ の張力が働いているので、 G が減少する。逆に、A, C などの側の結晶粒は $\Delta P > 0$ なので、 $G > 0$ となり、不安定となる。

図 5.27 に見られるように結晶の断面に現れる結晶境界は直線に近い形のものがないわけではないが、多くは緩く湾曲した曲線になっている。つまり、結晶の境界面は注意して観察すると、曲面になっているのが普通である。

5.16 (補) 人工雪結晶の問題

雲中での雪結晶の成長形分類は雲物理学の重要課題であり、中谷宇吉郎の先駆的研究以来、雪の結晶形分類について、数多くの論議が行われてきた。

中谷は雲中での雪結晶成長を実験的に再現しようとして対流式実験装置を考案した。低温実験室に設置された装置の下端には水分を供給する水槽があり、上端には雪結晶を成長させるウサギの毛が吊されている。水面から蒸発した水分は冷却につれて過飽和に達し、水滴を発生させる。氷晶核となるウサギの毛には雲粒を含んだ水蒸気が供給される。

飽和水蒸気密度は -10°C で $2.4\text{g/m}^3 (=2.4\text{mg/l})$ と少量なので、実験装置内の水蒸気密度 ρ を実験的に決定するのは容易でない。特に、水蒸気と雲粒が混合している場合に水蒸気成分だけを採取することはできないであろう。中谷は吸湿性の高い五酸化リンに水分を吸収させて、全含水量 $(\rho + w)$ を計測し、氷飽和水蒸気量 ρ_i に対する過剰水分量比 $s = (\rho + w) / \rho_i$ を決定している。吸引した空気に含まれる水蒸気と雲粒の総量 $(\rho$

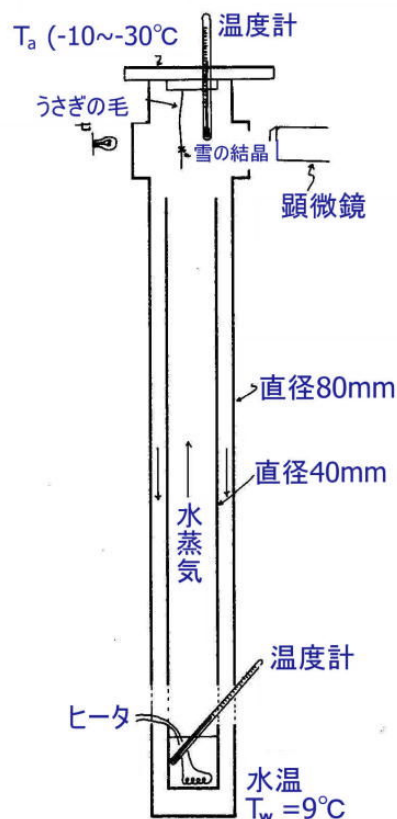
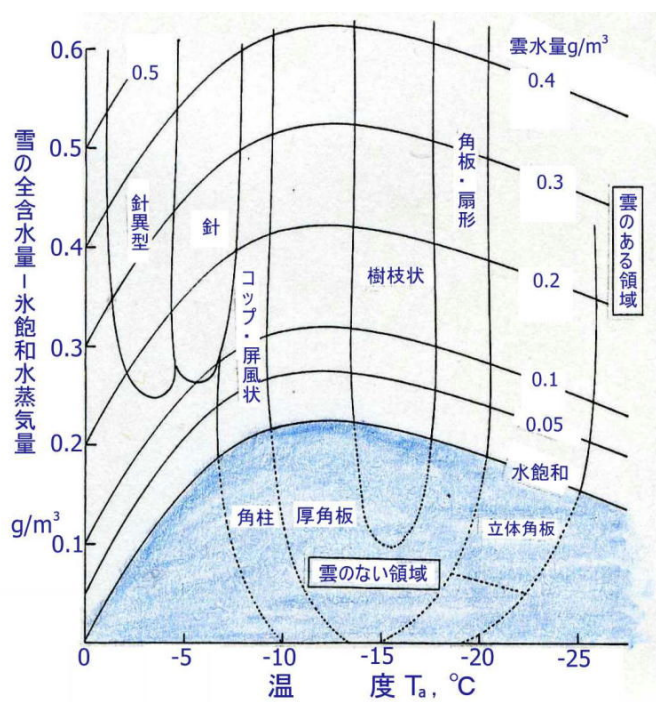


図 5.29 対流式人工雪作成法

+w)を測定することで結晶の成長環境を把握しようとした。

不幸なことに、中谷はsを「過飽和度」と名付けてしまった。この「過飽和度」という用語が中谷の意図に反して、新たに物理的意味を背負って一人歩きした。その後、雪結晶作成法として拡散法の登場もあって、その後の雪氷学、雲物理学に半世紀以上に渡って混乱が生じた。中谷ダイアグラムを示す図5.30では縦軸を修正して示した。



雲に含まれる水分量の大小をパラメーター「雲水量」で示した。水飽和（雲水量=0）以下の領域は雲が存在しない「雲のない領域」である。水飽和より上の領域に雲が存在する。雲の濃さは雲水量（液体の水分量）で示される。これが「雲のある領域」（雪結晶の形成される領域）に対応する。

原図には雲の存否は示されていないが、小林ダイアグラムとの違いを明確にするため、本図には付記した。

図 5.30 中谷ダイアグラム
(U. Nakaya, Snow crystals, 1954, Harvard University Press)

孫野長治は気球に付けた snow crystal zonde を雲の中に浮上させ、雲中の雪結晶と気温、湿度との関係を調べて、数多くの結晶形の雪を温度と水蒸気過飽和度の大小との関係を図表上にプロットした。図 5.31 が孫野の雪結晶分類図であり、中谷ダイアグラムには表記されていない砲弾型結晶および砲弾集合、雲粒付結晶、雲粒付や立体樹枝を新たに加えている。砲弾型は-30~-35℃の水飽和以下の

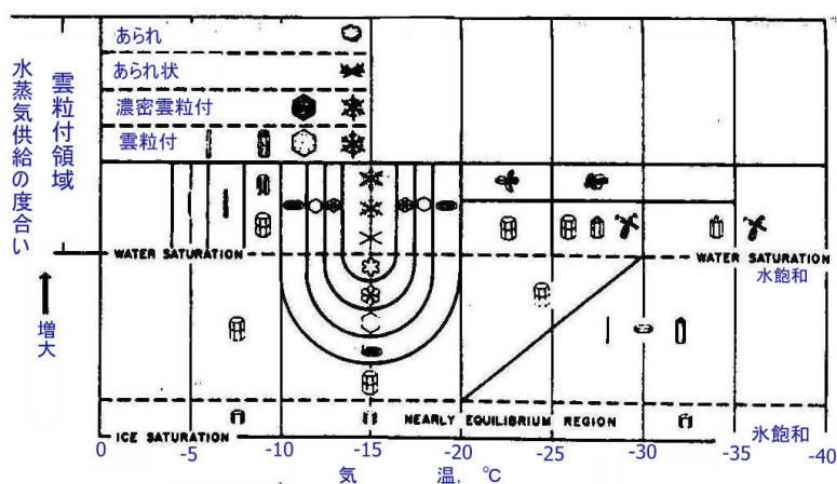


図 5.31 孫野による雪結晶の分類図表（孫野長治，雲と雷の科学，NHK ブックス，1969）

領域、砲弾集合は -30°C 付近と -35°C 以下に分類されている。しかし、これらの図でも鼓型結晶がどの領域に降るのか、十二花結晶はどの領域に分類されるのかは不明である。

人工雪結晶のもう一つの実験的研究方法にメーソンや小林禎作らによって採用された拡散法がある。底部をドライアイスで冷やし、上端に置かれた水源から水蒸気を供給する拡散法では、筒内の空気は温度成層している。水蒸気は温度の高い上端から温度の低い下部へ拡散により広がっていく。拡散法では高い過飽和を実現するために、温度差を与えたまま長時間放置して、装置内の凝結核を落下させ、清浄な環境を用意する。

拡散法の実験者は凝結核を除去したことで、水滴形成が抑制されているから、高い過飽和環境が実現すると主張する。この方法でも水蒸気密度の測定は容易でないが、小林はエチルアルコールに試料空気を通し、水分量をカル・フィッシャー法で決定した。

拡散法で作られた雪結晶と温度および過飽和度の関係は図5.33に示す。これは小林ダイヤグラムと称される。

対流実験法から得られた中谷ダイヤグラムの分類と拡散法から得られた小林ダイヤグラムはほぼ重なる。この一致が中谷ダイヤグラムの縦軸の呼称(水蒸気過飽和度)への疑問を封印した原因の一つといえるであろう。

以上に述べた拡散法にも問題がないわけではない。メーソンや小林らの主張通り、水滴を含まない純粋の水蒸気だけの環境なら、拡散法で記述されるダイヤグラムは天然の雪結晶の形成には適用できない。なぜなら、「天然の雪結晶は雲、つまり、過冷却水滴と水蒸気の共存する環境の中で生成される」からである。

雲中での雪結晶の生成は氷晶へ水蒸気が供給されて形成されたものである。雲粒は潜在的な水蒸気の供給源であり、

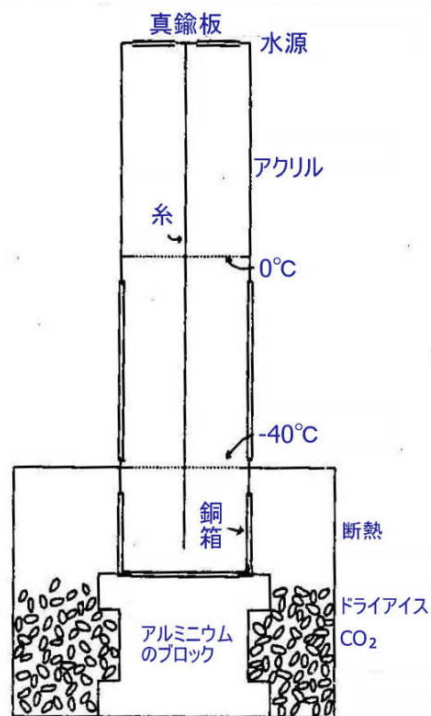


図 5.32 拡散式人工雪作成法

下部が低温に冷やされるので、筒内の空気は温度成層し、空気は動かない。水蒸気分子が上から下へ拡散により移動する。

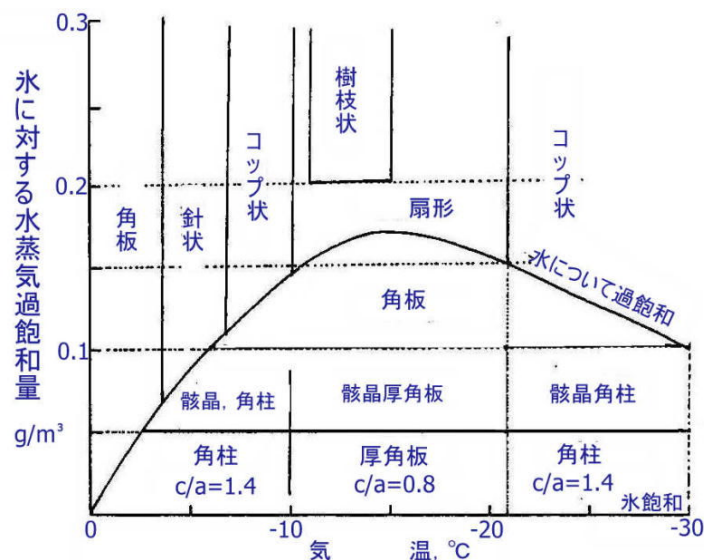


図 5.33 小林のダイヤグラム (雲のない空間で作られた結晶分類)

(小林, 雪の結晶, 講談社ブルーバックス, 1970)

小林ダイヤグラムは雲のない空間から形成される雪結晶を分類したものである。天然の雪結晶 (雲の中で形成される雪結晶) の解説書として適用するのは誤りである。

図の縦軸は真の過飽和度である。

雪結晶の成長につれ結晶に近い部分の雲粒は縮小し、消滅していく。つまり、雪結晶が成長している雲中の水蒸気密度は雲粒に対して飽和以下、つまり、未飽和であることは自明であろう。しかし、図 5.30 で水飽和以上の過飽和の領域に扇形結晶や樹枝状結晶、針状結晶などがプロットされている点に矛盾はないのだろうか？拡散法は結晶成長としては優れた研究成果を挙げたが、雲中でおこる天然の結晶成長の解釈に適用する場合には注意を要する。

5.17 人工雲場からの雪結晶の成長

近年、人工雪結晶の全く新しい実験方法(図 5.34)が油川英明によって考案された。油川はパソコン用 3.5 インチフロッピーディスクケースの内側に厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエチレン製のラップを貼り、その上に超音波加湿器から発生した雲粒大の微水滴を付着させ、蓋をして密封した。全体を氷点下の温度に保ち、蒸発・凝結を行わせて微水滴を反対側の膜面に移動させたあと、実験温度に維持した。ある過冷却水滴が凍結すると、凍結水滴は雪結晶に成長していく。結晶の周りには水滴の消失する拡散場が形成され、結晶の成長につれ拡散場が広がるように移動していった。

油川式人工雪作成法の優れた点は雲粒と雪結晶が顕微鏡の視野の中に同時に観察できるようにした

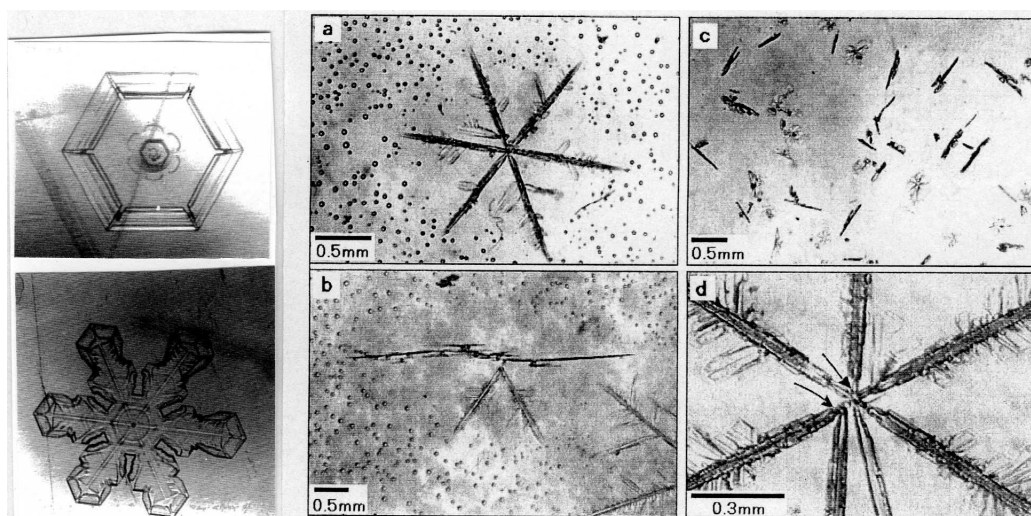
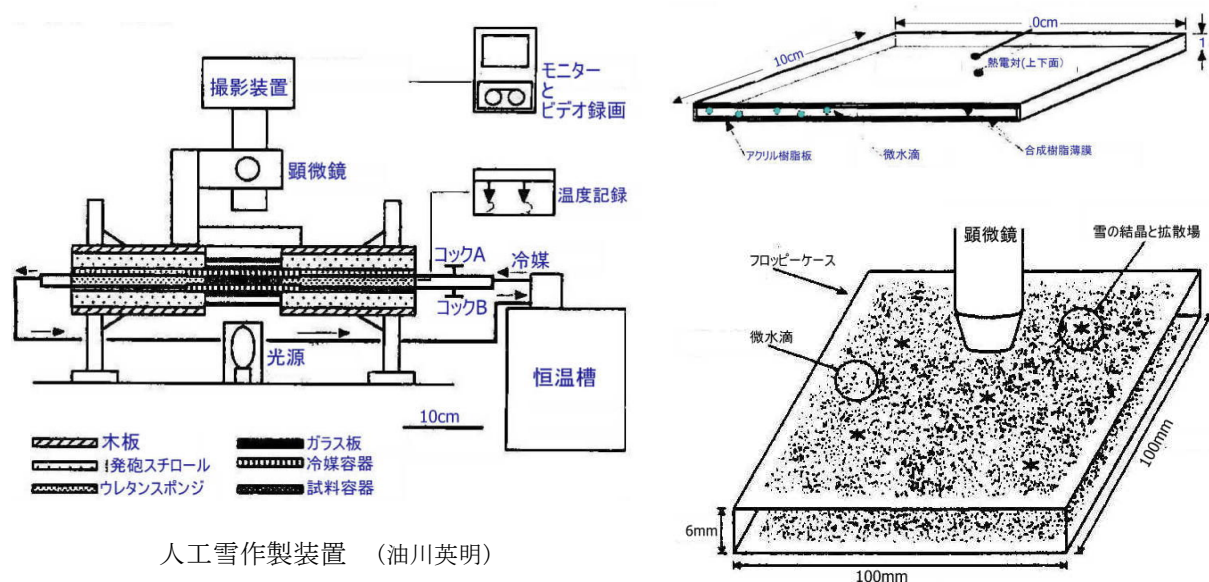


図 5.34 油川式人工雪作成法とケース内に成長した雪結晶 (油川英明)

ことである。これは雲の中に顕微鏡を持ち込んで雲粒群を追いながら、雪結晶に成長するのを観察す

るのに似ている。ケースの中では水滴が蒸発し、雪結晶が成長しているから、環境相の水蒸気密度は水飽和以下であることも明白である。このケースの中で中谷ダイヤグラムや小林ダイヤグラムでは水飽和以上の高い水分量の領域にプロットされる角板結晶、星形結晶、樹枝状結晶や扇形結晶などが観察される。

物理学の常識が曇りのない心で適用されるなら、雲の中には水飽和を超える過飽和が存在できないことは自明のはずである。もし、水飽和を超える過飽和を作ろうとして水蒸気を補給すれば、小林ダイヤグラムを提唱した小林禎作自身が指摘するように、ただちに水滴が成長して過飽和は解消され、水飽和に落ち着くはずである。油川の実験法では物理学の常識通りの現象が観察される点でも卓越した実験法であると評価される。問題は空間の雲水量の見積もり方、および多数の微水滴郡を -30°C 以下の低温に過冷却させるような場合にどのような工夫が必要になるのか、適用温度領域に制限がつきそうに思われる点であろう。

油川の方法は全ての雪結晶が水飽和曲線以下にあり、水飽和に極めて近い領域で形成されることを示唆している。しかし、温度と水蒸気過飽和度によって雪結晶を分類するなら、分類図表は雲の状態の記述を欠いた貧弱なものとなる。中谷が雲の特性を示す含水量比を導入して雪結晶を分類した意義が改めて評価される。

油川法では結晶先端に近い水滴の縮小(蒸発)速度とそのときの気温が環境相の水蒸気密度に依存していることは容易に推定できる。水滴の表面では蒸発する分子と気相から衝突し水滴に組み込まれる水蒸気分子および水面で反射する水蒸気分子がある。過冷却水滴の表面で水滴に組み込まれる割合、つまり、凝結係数 β を詳しく決定することが水蒸気密度の推定に必要である。水滴の表面は分子オーダーで平滑であるとみなされる。それゆえ、水滴表面に衝突する水分子は安定な場所を見い出せず、ほとんどが跳ね返り凝結係数 β は 0.04 あるいは 0.004 という小さな値が報告されているが、水蒸気密度の決定にはより正確な β 値が必要である。

中谷ダイヤグラムの表示から見える国民の知性

「雪は天から贈られた手紙である」とは雪博士中谷宇吉郎の有名な言葉である。手紙は「結晶形」という暗号でつづられている。その暗号を解読するカギが「中谷ダイヤグラム」である。「手紙には結晶が生まれ育った雲の「温度」と「雲水量」がつづられている」。

上の3行が中谷ダイヤグラムの正しい解釈であろう。中谷ダイヤグラムの縦軸は「雲水量」が含まれているのに、中谷は単純に「水蒸気過飽和度」と記してしまった。中谷の著書をきちんと読めば、図の不適切な記述(研究の意図が誤解され、正しく伝わらないという意味で間違っている)に気づき、研究の成果を正しく理解できるはずである。国民に成熟した知性があれば、誤りを正しく修正して後世の人々に伝えるであろう。それこそが国民の知性だ。

しかし、この問題をめぐるわが国の状況は誠に淋しい。専門の学会ではまずその道の権威者といわれる人たちが指摘は不当だと投稿論文を却下する。暗号解説書を展示する科学館は相変わらず、中谷ダイヤグラムの縦軸表記を改めようとしな。雲のない空間から結晶を発生させる”小林ダイヤグラム”の展示や啓蒙書への引用は論外である。これが本書を作成した2006年の状況であった。縦軸の表記の間違いなど展示館の”小さな汚点”に過ぎないかも知れない。このような国民であり続けるなら、この国の知性が高いとは思えない。海外から訪れる来訪者は「誤り」に気づき、日本はたいした国民でないと即座に判定するだろう。科学館を持つ自治体、啓蒙書の著者は日本の知性に携わっているという重い責任を認識して欲しい。プラス・マイナスを秤にかけ、自己満足していたら進歩とはほど遠いものになってしまう。

別の例を挙げれば、日本は2回も冬季オリンピックを開催した。1998年オリンピック記念アリーナ「エムウェーブ」は高さ40m、総工費430億円もの壮大な建造物を作った。国民の多くはこの建造物を誇りに思っているかも知れない。それも誤りだ。

オリンピック以降、世界記録一つ出せないリンクは国際社会から「廃墟同然」に扱われていることを知るべきだ。「エムウェーブ」で日本の恥をさらしていることを正しく悟り、空気抵抗の重要性を理解し、真に世界に通用するリンクを実現することこそ「国民の知性」と言うべきである。

補足 A 拡散場の中心にある微水滴の縮小速度から環境相の水蒸気密度を推定する方法

拡散場の中心にある微水滴の半径を r ，この微水滴の飽和水蒸気密度を ρ_s ，周囲の環境相の水蒸気密度を ρ ，空気中における水蒸気の拡散係数を D ，水滴の質量を m ，時間を t とする。

微水滴が水蒸気未飽和の環境相（空気中）にある場合，「水滴の表面に衝突し，水滴に組み込まれる水分子の個数」は「水滴表面から空気相に蒸発する水分子の個数」より少なくなり，水滴の質量 m が減少する。

$$dm/dt = 4 \pi r D (\rho - \rho_s) \quad (5.A1)$$

$$dm/dt = 4 \pi r^2 \rho_1 (dr/dt) \quad (5.A2)$$

の関係がある。 ρ_1 は水の密度である。上の二式から

$$dr/dt = D (\rho - \rho_s) r \rho_1 \quad (5.A3)$$

となるので，変数分離して

$$r dr = (D/\rho_1) (\rho - \rho_s) dt \quad (5.A4)$$

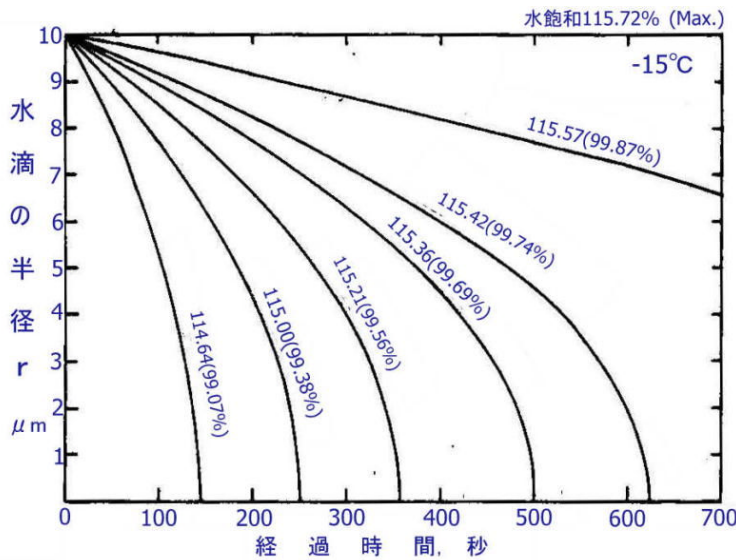
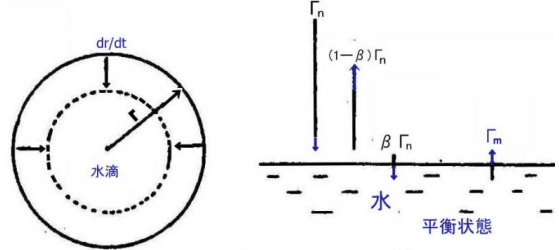


図 5.35 油川式人工雪作成装置における拡散場の水滴の消失過程（環境相の水蒸気密度をパラメータとした）

次に，両辺を積分して，

$$r = [r_0^2 - (2D/\rho_1) (\rho - \rho_s) t]^{1/2} \quad (5.A5)$$

となり，時間 t と水滴の半径 r の縮小の測定から環境相の水蒸気密度 ρ を決定することができる。図 5.35 には環境相の水に対する過飽和度を色々に変えたときの，経過時間 t による水滴の半径 r の縮小過程が示されている。水滴が水飽和の環境にあれば蒸発も成長もしない。しかし，水滴が水飽和よりわずか 1 % だけ低い環境におかれるだけで，水滴から顕著な蒸発が現れることがわかる。 -10°C では，水飽和は水に対して 110.0 % の過飽和に対応する。この値では水滴は変化しない。0.2 % 低い 109.8 % では水滴の半径は直線的に減少して，625 秒で消失する。0.9 % 低い 109.1 % では 192 秒，4.7 % 低くなるとわずか 25 秒で消失してしまう。

 補足 B 拡散場にある微水滴の縮小速度から凝結係数 β を決定する方法

微水滴の飽和水蒸気圧を P_s ，水分子の質量を m ，ボルツマン定数を k ，温度を T (K)，飽和状態において微水滴の単位面積に単位時間に衝突する水蒸気の水分子数を Γ_s とすると，

$$\Gamma_s = P_s / (2 \pi m k T)^{1/2} \quad (5.B1)$$

である。微水滴表面へ衝突する水蒸気分子の割合を β とすると，微水滴表面（単位時間，単位面積当たり）から飛び出る水蒸気分子の数は $\beta \Gamma_s$ に等しい。環境相の水蒸気圧が P であるから，微水滴

表面の単位面積に単位時間に衝突する分子数 Γ は、クヌーゼンの次の関係式で示される。

$$\Gamma = P / (2 \pi m k T)^{1/2} \quad (5.B2)$$

このうち微水滴に組み込まれる分子数は $\beta \Gamma$ ($\beta \leq 1$) である。

水面から蒸発していく分子数 $\beta \Gamma_s$ と環境相から水面に組み込まれる分子数 $\beta \Gamma$ の収支として、微水滴が縮小していくのでだから、微水滴の半径を r 、質量を m 、液体の水の密度を ρ_l とすると、

$$\beta (\Gamma_s - \Gamma) 4 \pi r^2 m = 4 \pi r^2 \rho_l (dr/dt) \quad (5.B3)$$

となる。

(5.B3) 式に (5.B1), (5.B2) の関係を代入すると

$$\beta (P_s - P) m / (2 \pi m k T)^{1/2} = \rho_l (dr/dt) \quad (5.B4)$$

アボガドロ数を N とすると、 $Nk=R$ (気体定数)、 $Nm=M$ (水の分子量、つまり、1 モルの水の質量) なので、

$$\beta = [(2 \pi R T / M)^{1/2} \rho_l / (P_s - P)] (dr/dt) \quad (5.B5)$$

となり、微水滴の縮小速度 (dr/dt) を粒径の計測データから決定することにより、凝結係数 β が求まる。

表 B1 では気温を -10°C とし、環境相の水蒸気密度を水飽和 ($\rho = 2.358\text{g/m}^3$) から氷飽和 ($\rho = 2.144\text{g/m}^3$) の間で色々に変えた時の水滴の大きさの変化、凝結係数 β の値が示されている。

表 B1 水滴に対する凝結係数 β ，温度 -10°C

経過時間 t と水滴の大きさ r の変化，温度 $T = 263\text{K}$ ， $r_0 = 10\mu\text{m}$ ， $\rho_s = 2.358\text{g/m}^3$ ， $\rho_l = 2.144\text{g/m}^3$ ，水蒸気の拡散係数 $D = 0.2 \times 10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$

時 間	環 境 相 の 水 蒸 気 密 度, 10^{-3}kg/km^3					
t, s	2.355	2.350	2.345	2.340	2.330	2.300
0	r_0	r_0	r_0	r_0	r_0	r_0
10					0.94	0.88
20	0.98	0.97	0.95	0.93	0.88	0.73
40	0.96	0.93	0.89	0.84	0.74	0.28
60	0.95	0.90	0.83	0.75	0.57	
80		0.863	0.764	0.	0.32	
100		0.82	0.693	0.651		
120	0.90	0.785	0.61	0.53		
150		0.72	0.47	0.37		
180	0.84	0.652	0.21			
200		0.60				
240	0.78	0.482				
300	0.72	0.20				
400	0.60					
500	0.45					
600	0.20					
S, %	109.8	109.6	109.4	109.1	108.7	107.3
V, 10^{-8}m/s	0.11	0.22	0.35	0.47	0.76	1.47
凝結係数 β	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019	0.017
ΔP , Pa	0.486	0.971	1.578	2.185	3.400	7.04

環境相の水蒸気密度を広い範囲で変えても、凝結係数 β は 0.019 のほぼ一定値をとることが注目される。

表 B1 から水滴への水蒸気の凝結係数 $\beta = 0.019$ である。つまり、水滴に衝突する水分子の 98.1% は跳ね返る。

5.18(補) 淡水の凍結と海水の凍結

側面が断熱された深い水槽にお湯を入れ、冷やしていくと、全層対流を生じながら徐々に全層の水温が下がっていく、温度の低下は水が最大密度となる 4°C まで続く。 4°C 以下に冷却される過程では対流は止まって表面温度が下がり 0°C に達すると表面から凍結が始まる。水温は深さとともに上昇し、最大密度の 4°C に達したところから深いところは 4°C の一定値になっている。強い風が吹いて

表層の水が攪拌されると発生した氷が融解する。逆に、昇温過程では $0^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ の間では昇温とともに対流層が深いところまで広がっていく。 4°C を超えて昇温すると対流は止まり成層しながら表面水温が上昇していく。表層水温についてみると冷却過程では 4°C までは対流層が厚くなっていくため徐々に冷えにくくなり 4°C 付近 (4°C より高い) がもっとも冷えにくい。 4°C 以下では成層過程で冷えるから表面水温が下がりやすく容易に結氷を生ずる。逆に昇温過程では $0 \sim 4^{\circ}\text{C}$ までは昇温とともに対流層が厚くなるから徐々に温まりにくくなる。 4°C 以上では成層過程で昇温するから容易に表層水温が上昇する。

ところで、密度最大温度が結氷温度より低い海水の場合には状況が異なる。冷却過程では全層対流を生じながら冷えていくから、淡水と同様冷えにくいわけだが、この全層対流冷却が結氷の生ずる -1.8°C まで続く。海水は全層結氷温度になるから、氷は表面だけでなく海水の内部でも生じうる。実際、波立っているときは水中で発生した氷晶が浮上してグリースアイスようになる。逆に昇温過程では融解とともに成層過程となり、昇温しやすい。

河口付近など淡水が流れ込むところでは海水の表層に淡水の層ができる。この淡水層は 4°C 以下で成層するから、冷えやすく容易に結氷に達する。アムール河の淡水が流れ込むオホーツク海が凍りやすいわけである。

氷核細菌、氷核遺伝子

新緑の茶畑に霜がおりる。葉の上面から空に向かって発射される放射によって、葉の表面が熱エネルギーを失い氷点下に冷える。そこへ空気中の水蒸気が凝固して霜を作る。茶葉は障害を受ける。晴れた夜の放射の放出は防ぐことができないが、茶葉の冷却防ぐことはできる。畑上の大きな扇風機で茶葉に風を送ることで霜の発生を防いでいる。ところで、なぜ茶の葉を選んで霜がおりるのか？葉の表面に氷晶核があるからに違いない。このような探求から氷核遺伝子(タンパク質)が発見された。茶葉以外の植物からも氷核菌が発見された。このようにして発見された氷核菌を大量に培養し、人工降雪機用の水に 100 万分の 1 程度氷核菌を加えるだけでより高い温度 (-3°C 程度) で人工降雪を可能にし、1988 年カナダカルガリーオリンピックのスキーコース作りにも使われた。

寒地の樹木は寒さから逃れることはできない。それでも厳冬の大地で生き延びる術を身につけている。寒さに強いと言われる柳やポプラは液体窒素で急冷され、液体窒素温度に保存されても常温に戻せば命の活動を始める。地下に潜り越冬する昆虫も寒さの影響を受ける。このような越冬昆虫も氷点下の環境を生き延びる術を身につけている。

南極や北極の氷海域では海水温は氷点下である。この氷点下の海でも魚は凍結せず生き延び、命を育んでいる。魚の体内に氷点下でも凍結しない術が備わっているのである。魚の体内から不当タンパク質が発見されている。

5.19 (補) 冷却熱流から見た結晶成長の二つの形式

冷却板表面が空気に露出していれば、空気中の水分が冷却板に凝固し霜の結晶を生ずる。冷却板が霜で覆われれば、霜の表面に水分が凝固しその時発生する相変化の潜熱は霜の内部を通り冷却板側に流れる。これは強制冷却による結晶の成長様式といえる。冷却板が液相に接している場合も同様に冷却板に接する水が凍り、そのとき発生する潜熱は冷却板側に奪われる。その後は氷の先にさらに氷が発生して氷の厚さが増していく。その間、潜熱は冷却板側に奪われる。冷却板の温度が低いほど発生する氷の量は多く、これは強制冷却による凍結様式に当たり、通常の結晶成長といえる。

ところが、冷却源が無いのに空気中に結晶が発生したり、水中に結晶が発生したり成長する結晶成長の形式がある。冷却源がないのに結晶が発生したり、結晶が成長するという見地からすると特異な結晶成長の形式といえよう。気相からの結晶成長としては雪結晶の成長がこれにあたる。この場合、空気そのものが水蒸気の供給源でもあり冷却源にもなっている。空気中の水蒸気が雪結晶を成長させ、

空気中の窒素分子や酸素分子が結晶表面に衝突し潜熱を奪っている。降雪はごくありふれた現象であるために雲の中で発生している結晶成長の機構が特異なものと注意を向けないだけである。結晶表面から熱を奪った窒素分子や酸素分子は運動速度が早くなっている。空気分子はお互い衝突を繰り返している。結晶の成長する部分に接する空気にこのような運動速度の早い分子淀んでいると、潜熱の流れに滞りもおこるであろう。結晶と空気に相対運動があったり、空気が乱流状態にあれば潜熱はより効果的に奪われる成長も早くなる。

液体から氷結晶が成長する場合にも雪結晶成長のような特異な成長の形式が認められる。過冷却水の凍結や海水中に発生する晶氷の成長が特異な形式である。過冷却水中の結晶の成長は潜熱が過冷却水側に流れるから成長速度は過冷却度に比例して大きくなる。過冷却が解消されれば結晶の成長は止まる。10℃程度の過冷却度は容易に実現できるから数 10mm/s というような早い成長も実現される。本章で述べた水に浸った雪の粗大化では成長する雪粒と消失する雪粒があった。雪粒の内部に冷却源はないから液相の水によって冷やされながら雪粒は成長している。雪粒の大小による平衡温度の違いは 1 万分の 1℃程度であり、大きい雪粒から冷却によって奪われる熱流もきわめて小さなものとなり結晶の成長速度は 1μm/s 程度の遅いものになっている。

第 6 章 氷の光学的性質

氷は無色透明であるが、氷の粒の集合体である雪面は日射を乱反射(irregular reflection)して、白色となる。一方、気泡(air bubble)を沢山含んだ氷も白く見える。気泡の表面で乱反射が生ずるためである。スケートリンクの氷が白く見えるのは、表面の凹凸もさることながら、スケートのエッジによって作られた微小なクラックが閉じる際、クラック内に直径数～数十 μm の微細な気泡を無数に発生させるためである。

光(可視光)は七色を含んでいるが、氷の分子の伸縮振動や変角振動などの分子振動が赤外領域にあるため、氷は波長の長い赤色を吸収しやすい。そのため「氷の中を通過する光」や直射光の届かないクレバスの深い部分から出てくる光は氷の内部で散乱や吸収されて、クレバス面に出て来る光であり、赤色部分が欠如した結果、青色となる。

氷の薄片を偏光板に挟むと、結晶粒毎に通常光と異常光の間で干渉をおこす波長が異なり、見事な着色を生ずる。そのため偏光装置は結晶粒の配置状態や結晶粒の形状を把握し、氷の特徴を知るのによく利用される。氷の中では光は波長の異なる二つの光(通常光と異常光)に分かれて進み、これらの光同士の干渉によって着色が生ずる。赤い波長領域が干渉によって消失すれば、その結晶粒は青色となる。

光の干渉は同一波長と同一波面で生ずる。偏光板は波面を揃えるために使われている。氷の表面でも光の干渉が生ずる。氷にレンズを押し当て、Na ランプやレーザー光を光源とした単色光を照射すれば、氷表面にニュートンリングも作られる。このとき、同心円の明暗が入れ替わる奇妙な現象も観察される。多結晶氷の結晶境界の表面に干渉縞を作ることによって、粒界溝の形状計測も行われる。鏡面状の氷表面にレーザー光を低角度に照射して、表面からの反射と結晶状氷界面からの各反射光(偏光)の干渉を利用した擬似液体膜の厚さの決定も行われる。氷の削り面を低角の斜光で観察すると、結晶境界や結晶粒の表面模様がよく見える。氷面の切削直後にも結晶表面から昇華蒸発が発生し、結晶粒界に沿って幾何学的な窪みなどが発生するためである。

バンドソー(Band Saw, 電動帯鋸)や鋸で切断した表面やカンナやマイクロトームで仕上げた直後の氷表面も斜光を照射することで個々の結晶粒毎に異なる表面模様を示すのが容易に観察され、結晶粒の配列や形状が容易に識別される。スケートの滑走痕も目を氷面に接近させて低角度から進行方向を望めば、表面に刻まれた多数のシュプールが先方まで伸びているのが識別される。

赤外領域での分光、ラマンスペクトル、NMR(核磁気共鳴)は氷分子の詳細な運動状態を解明する手段となっている。

氷の結晶が関与する大気光学現象としては、月や太陽にかかる「かさ」(halo)、光柱、あたかも大気中に浮遊する無数の微細な鏡が光をキラキラ反射するように見えるダイヤモンドダストの反射などがある。

6.1 光の三原色(three primary colours)

光をプリズムに通すと、色々な波長をもつ単色光(monochromatic light)に分解される。波長の短い方から紫、青、緑、黄、橙、赤と並び波長の長い赤外線へとつながっていく。逆に、全ての波長の光が合成されると白色光(white light)になる。

光を重ね合わせたり、消去したりすると次の関係にある。

赤 + 青 = 白
 藍 + 黄 = 白
 桃 + 緑 = 白
 青 = 白 - 赤

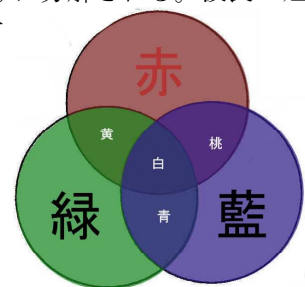


図 6.1 光の三原色

赤＝白－青

氷は水分子から構成されており，図 6.11 に示されるように水分子の伸縮振動，回転振動，変角振動などの分子振動は赤外領域にあって，赤外線をよく吸収する。

6.2 白い氷と青い氷

個々の雪粒は透明な氷から構成されているのに，雪(積雪や降雪)が白く見え，スケートリンクの氷が白く見える理由は「これらは反射率が高く，しかも乱反射する」ためである。透明な氷の板も紙ヤスリなどで表面をざらざらにすれば乱反射し白っぽくなる。氷の削り屑は特に乱反射が強いので，純白の白色となる。これは雲が白く見え，スリガラスが白っぽく見え，細かく砕かれたガラス粉末が白く見えるのと同じ理由である。



図 6.2 白い氷(乱反射) と青い氷(長波長領域の吸収)

氷河のクレバスや氷が青く見える理由は氷に入射する白色光のうち赤い光(波長の長い領域の光)が氷分子の伸縮，回転，変角の各分子振動に吸収されるため，白色光から赤色の領域が欠如していく結果として青色を帯びていくのである。氷が赤外線(infrared rays, 熱線ともいう)をよく吸収するのも分子の振動が赤外領域に集中しているためである。

1960 年に学術図書から刊行された堀健夫著「基準物理学」には身近な現象を例に引いた散乱と色の関係が紹介されている。以下は同書からの引用である。「煙草からたちのぼる煙は紫煙の名のとおり，青味をおびた光を散乱する。一方，いったん口に入れてから吐き出した煙は白い。煙粒子を核にして微水滴が出来ているからである。

長さ 0.3~0.6m の水槽 T に白色の平行光線を通す。水 1L について約 5g の割合で，写真の定着に使うハイポ(次亜硫酸ソーダ)を溶かし込む。次に，1~2mL の濃硫酸を加えて行くと，非常に細かいイオウの粒子が徐々に沈降してくる。イオウの粒子ができはじめると同時に，青味をおびた散乱光のために，光線の道がはっきりわかるようになる。一方，スクリーン上の色は最初白かったものが，だんだん，黄色から橙色そして最後に赤色に変わってゆく。

このように，非常に小さい粒子が側の方に青い光を余計に散乱し，そのため，通過していく光が赤味を帯びてくる現象は，空の色が青く，夕日が赤いのと同じ理由によるものである。」

氷河の氷が青く見える理由は氷の中で赤い光が散乱(吸収)され，青い光が残るからである。水槽の実験で言うと赤い光を散乱する粒子を水に混ぜると，液中の光の通路は赤く，水槽を通過した光は青くなるはずである。

6.3 氷の屈折率(reflection coefficient) n

氷の中に光(電磁波)が入射すると，電子雲の変位に起因する誘電分極が生ずる。氷の中を進む光の速度 v は真空中での値 $c(=3 \times 10^8 \text{m/s})$ より 24%も遅くなる。光より振動数の小さいマイクロ波では V が c の 8 分の 1 にも減少する(屈折率が 8 を越える)。振動数の増加(波長の減少)とともに電子分極が起こりにくくなるため，氷の内部での光の速度の減少は小さくなり，屈折率も小さくなる。

真空中(空气中)の光の速度と媒体の中での速度 v の比が屈折率 n である。

$$n = c / v \quad (6.1)$$

光の屈折率 n と誘電率 ϵ との間には

$$n = \epsilon^{1/2} \quad (6.2)$$

第 6 章 氷の光学的性質

という関係も知られている。

氷の可視光に対する屈折率は 1.30 ～ 1.31 であり、水の屈折率 1.33 よりわずかに小さい。一般に、液体や固体の屈折率は水より大きいのが普通である。水より小さい屈折率をもつ液体はほとんどないのであるが、フロン(fron, 商品名フレオン)の中に辛うじて見い出される程度である。

単結晶の氷の板を通して見る物体は二重に見える。これを複屈折という。一つは通常の光の屈折の法則に従う正常な像であり、もう一つは通常の光の屈折の法則に従わないように見える像である。前者の像を作る光を通常光、後者の像を作る光を異常光という。

氷を回転させると通常光が作る像（氷を回転しても不動）のまわりを異常光(extra ordinary light)の像が回転するように見える。光が氷の c 軸方向に進む場合には通常光と異常光の差がなくなり、c 軸に直交する方向で通常光と異常光の屈折率の差が最大となる。

通常光(ordinary light)に対する屈折率 n^o と異常光に対する屈折率 n^e の間には次の関係がある。

$$n_v^e - n_D^e = 1.01(n_v^o - n_D^o) \quad (6.3)$$

ただし、添字の v は波長で n_v は波長 v に対する屈折率、 n_D は Na-D 線に対する屈折率である。

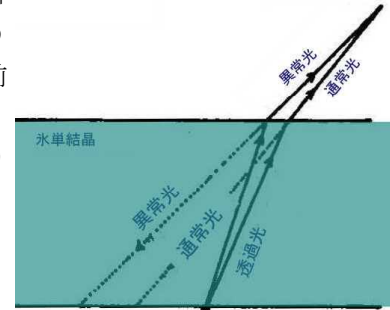


図 6.3 複屈折

表 6.1 屈折率 氷の温度 -3 °C (Hobbs, Ice Physics, 1974)

波長, μm	n^o	n^e	差
紫 0.405	1.318	1.3198	0.0015
0.436	1.315	1.3174	0.0015
藍 0.486	1.312	1.3143	0.0014
0.492	1.312	1.3140	0.0014
青 0.546	1.310	1.3118	0.0014
黄 0.578	1.309	1.3107	0.0014
橙 0.589	1.309	1.3104	0.0014
0.623	1.307	1.3093	0.0014
0.656	1.307	1.3084	0.0014
0.691	1.306	1.3077	0.0014
赤 0.706	1.306	1.3074	0.0014

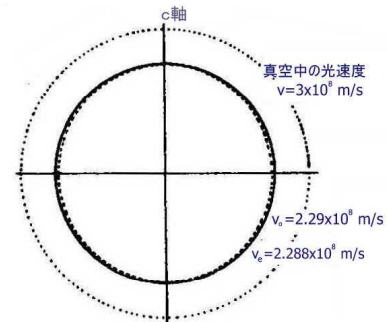


図 6.2 氷の中の光速

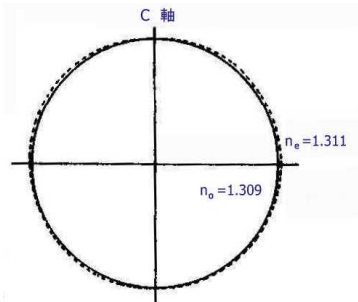


図 6.3 氷の屈折率

$$c/\lambda = (3 \times 10^8 \text{ m/s}) / (0.4 \times 10^{-6} \text{ m}) = 7.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ = 7.5 \times 10^5 \text{ GHz} \quad c: \text{速度}, \lambda: \text{波長}$$

表 6.2 各種物質の屈折率 (理科年表, 丸善)

水晶		n^o	1.544	n^e	1.553	$n^o - n^e$	0.009	
氷	正結晶		1.309		1.310		0.001	氷は正の一軸結晶である
ジルコン			1.92		1.97		0.05	
方解石		n^e	1.658	n^o	1.486	$n^o - n^e$	-0.172	
電気石	負結晶		1.637		1.619		-0.018	
緑柱石			1.577		1.572		-0.005	

温度 T (°C) に対する屈折率 n_T は

$$n_T^e = n_{-3}^e - (11.5 + 3.84T) \times 10^{-5} = n_{-3}^o - (11.4 + 3.8T) \times 10^{-5} \quad (6.4)$$

の関係がある。

異常光の速度 v^e が通常光の速度 v^o より遅いものを正結晶 ($v^e < v^o$)，異常光の方が速いものを負結晶 ($v^e > v^o$) という。氷は正結晶であり，表 6.2 に見られるように氷では他の物質に比べて屈折率の差が極めて小さいことが注目される。このことは偏光観察を好都合にしている。光の干渉を生じさせるには半波長以上のずれが必要である。氷では半波長のずれを生じさせるのに水晶の 7 倍，ジルコンの 40 倍もの厚さの薄片で済むのである。鉱物試料なら 100 分の 1mm 程度の薄片が必要になるが，氷の場合 0.3mm 程度で薄片観察が可能であり，カンナで削るだけで容易に観察用薄片試料が得られる。

表 6.3 水の屈折率 n

波 長	振動数,Hz	n
0.589 μm	5.1×10^{14}	1.33
1.256 μm	2.9×10^{14}	1.32
25.8 μm	1.2×10^{13}	1.41
80 μm	3.8×10^{12}	1.41
4 mm	7.5×10^{10}	5.3
17.5 mm	1.7×10^{10}	7.8
81 mm	3.7×10^9	8.1

表 6.4 液体の屈折率 n

薬 品 名	屈折率
アニリン	1.56
クロシン	1.45
ジエチルエーテル	1.36
フロン 114B2	1.35
水	1.33
氷	1.31
フロン	1.27

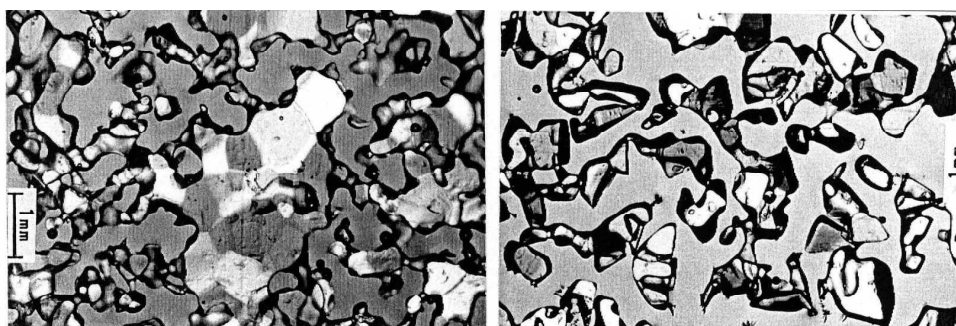


図 6.6 積雪の薄片写真(偏光観察)

積雪の顕微鏡観察には積雪の薄片が使われる。雪は脆いからそのままでは薄片を作るのが難しい。そこで，雪粒間の隙間を液体で充填したのち，温度を下げて液体を凍結させ，試料を補強してから削る。観察時には再度温度を上げ，充填液を解かした状態で行われる。従来，充填液にはアニリンが用いられてきたが，アニリンは毒薬であることの他に，氷との屈折率の差 ($\Delta n=0.23$) が大きいから薄い薄片の観察には適している。しかし，積雪の立体的組織を観察しようとする場合にはその屈折率差の大きいことが障害となる。上の議論からアニリンは必ずしも好ましい充填液ではないことも推測できるであろう。表 6.4 からわかるようにジエチルエーテルあるいはクロシン(灯油)の方が氷の屈折率に近く，積雪薄片の立体観察に適している。

6.4 混合液の屈折率 n

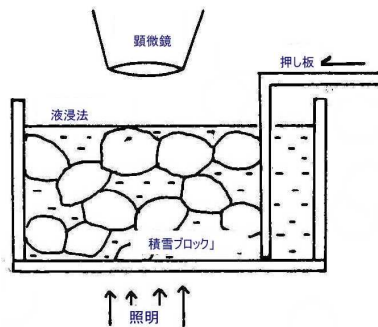
積雪内部の雪粒の結合状態の「立体像を観察したい」というのは雪氷学界の夢の一つであった。しかし，空気に対する氷の相対的な屈折率が大きいこと，強い乱反射のため積雪表面を顕微鏡で覗いて

も背景が白く輝くだけで雪粒の結合状態をうまく識別することができないという難問があった。

そもそも、氷のような無色透明物体を人間の目が識別するには、屈折率の違いが利用されていた。透明なガラスのコップに無色透明なガラス棒を入れ、液体を注ぐと、棒が消えていくのは液体とガラスの境界で光の反射や屈折が起こらないからである。積雪の場合も周囲を氷に近い液体で満たせば積雪の内部を透視出来るようになるであろう。

実際、水 ($n=1.33$) に浸したり、エーテル ($n=1.36$) やケロシン ($n=1.45$) に浸すと積雪内部の雪粒の形状や結合状態が見えるようになる。次の混合液の屈折率 n を用いると、見え方（コントラスト）をコントロールすることが可能になる。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = (1 - c) \frac{\rho}{\rho_1} \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + c \frac{\rho}{\rho_2} \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 1} \quad (6.5)$$



$n_1, \rho_1 ; n_2, \rho_2 ; n$, ρ は各液体及び混合液の屈折率と密度, c は溶液の重量%である。

氷に近い屈折率 n に調合した混合液に浸された積雪に帯状の光を照射すれば、光学的に照らし出された積雪内部の断面を透視できるようになるであろう。

積雪の圧密過程では横に広がることなく、たて方向(上下方向)に縮む。この場合、個々の雪粒子がどのように変形し、圧密が進行していくのかは興味ある問題である。上の混合液中で圧密を行えば、

図 6.7 積雪の圧密過程の観察 粒子の変形過程を把握できるようになるであろう。

6.5 偏光(polarized light)

光は縦波であって進行方向に垂直な面内に振動している。今、光を電気ベクトルの振動についてみると、光（白色光）にはあらゆる振動面、あらゆる波長のものが含まれている。

偏光板を通すと光の振動面は一つの方に揃えられる（図 6.8）。振動数の異なる光はお互い干渉し合うことなく、独立に進行する。また、振動数が同じでも振動面が異なれば干渉し合うことはない。一つの偏光板を通った光は振動面が揃えられる（偏光となる）ので、振動数が同じ光はお互い干渉し、強め合ったり、弱め合ったりする。

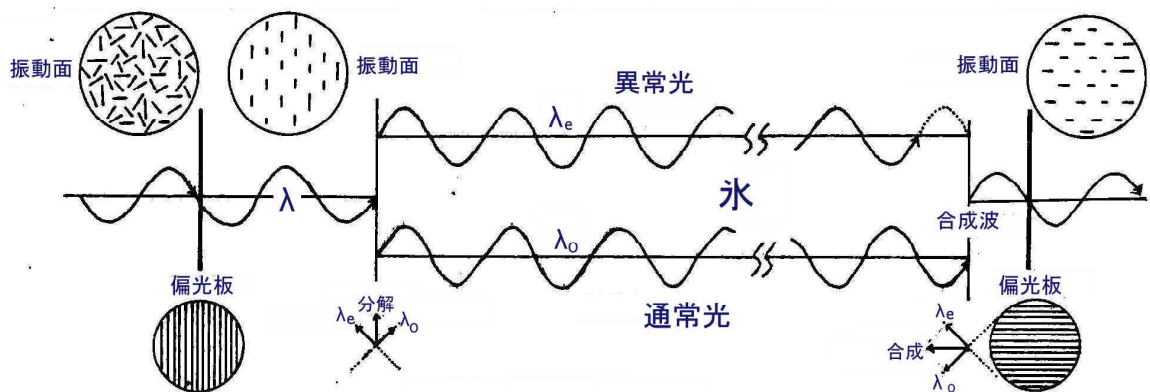


図 6.8 通常光と異常光

氷の中にあらかじめ振動面の揃った光を入れてやると、氷の中ではその光は通常光と異常光に分かれ、異なる行路を進んで干渉を生ずる。干渉の結果生じた光も様々な波長を含んでいるから白色光となる。第二の偏光板で特定の振動面だけを取り出すことにより干渉の効果を色や明暗の変化として識

別することができる。

物質中の光の振る舞いは誘電率 ϵ によって決まる。これが方向によって異なるために、電場と電気変位の方向が一致せず、複屈折を生ずる。互いに垂直に振動する 2 光線 (n^o , n^e) の方向は変わらないが、厚さ d の結晶を通過したとき

$$R = (n^o - n^e) d = [\lambda_o (d / \lambda_o - d / \lambda_e)]$$

(6.6)

の進行距離の違い R (光路差) を生ずる。ただし、 λ は空気中での光の波長、 λ_o , λ_e は水中での通常光および異常光の波長である。この R をレタデーション (retardation) という。一方、二光線の位相は進行距離とともに変化するが、厚さ d での位相の違い δ は

$$\delta = (2 \pi / \lambda_o) (n^o - n^e) d \quad (6.7)$$

となる。

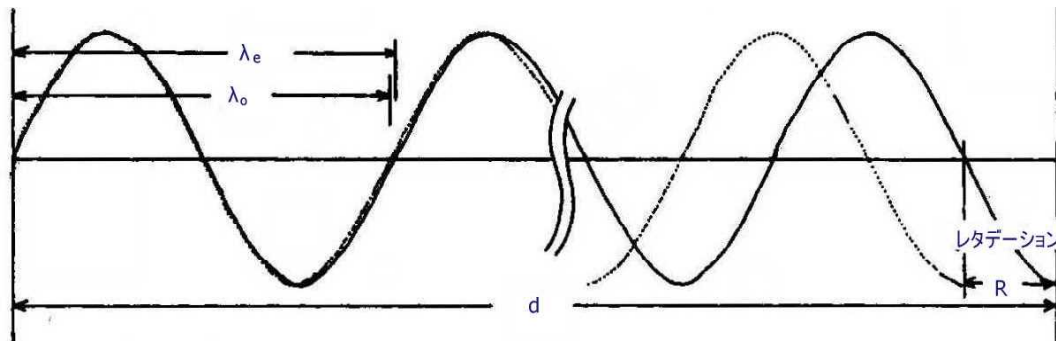


図 6.9 レタデーション R

$\delta = 2/\pi$ になるように d を選んだもの、あるいは $R=0.147\mu\text{m}$ の結晶薄板は Na-D 線 (波長 $0.598\mu\text{m}$) の波長の 4 分の 1 に当たるので、1/4 波長板という。この波長板は直線偏光 (電波の振動方向と光の進行方向が一つの平面内にある) から楕円偏光を作るのに用いられる。

$R=0.53\mu\text{m}$ の無色透明の結晶薄板を鋭敏色板 (sensitive color plate) という。通常光と異常光の光路差によって敏感に色が変わるようにするもので、光路差の僅かな違いを検出する結晶板として用いられる。偏光子と検光子を直交させ、鋭敏色板を 45 度の角度で挿入する。波長 $0.53\mu\text{m}$ の緑色の光は鋭敏色板に吸収され、全く透過できないので、白色光から緑色が欠損したときに生ずる赤紫色の視野が得られる。小さな光路差の試料を入れると、光路差が増せば紫青から青色に変わり、逆に光路差が減少する場合はピンクから橙色に変わる。

偏光板の間で鮮やかな七色に着色された氷は観察者を魅了する。氷の底知れない美しさが脳裏に焼き付けられる瞬間である。このような氷の着色が通常光と異常光の干渉によることは既に述べた通りである。

大気中での光の速度 c は $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 、白色光は各種の波長 λ の光を含んでいる。光の振動数を ν とすると、1 秒間に光は $\nu \lambda$ だけ進むので、

$$c = \nu \lambda \quad (6.8)$$

の関係がある。

可視光は波長 $\lambda = 0.4 \sim 0.7\mu\text{m}$ であるから、振動数は $\nu = (4.3 \sim 7.5) \times 10^{14} (\text{回})/\text{s}$ となる。光が氷の内部に入ると、波長が短くなって、減速し、速度が V に変わる。振動数 ν は氷の中に浸入しても変わらない。氷の内部を進行する光は浸入前の空気中の振動面から右に 45 度傾いた面上を進む通常光 (波長 λ_o , 速度 V_o) と振動面が左に 45 度傾いた面上を進む異常光 (波長 λ_e , 速度 V_e) に別れて進む。氷の中ではそれぞれの振動面は変わらない。

$$\lambda_o = V_o / \nu = (\lambda / c) V_o = \lambda (V_o / c) = \lambda / n^o$$

$$\lambda_e = V_e / \nu = (\lambda / c) V_e = \lambda (V_e / c) = \lambda / n^e \quad (6.9)$$

の関係がある。氷は $n^e > n^o$ (正の結晶) なので, $\lambda_e > \lambda_o$ である。

表 6.5 には波長 λ (空気中での光の波長) に対する通常光と異常光の屈折率および波長を示した。各波長に対し通常光の屈折率は氷の結晶方位に関係なく一定である。しかし, 異常光の屈折率は氷の中を進む光の方向によって異なる。表 6.5 には n^e が最大となる「氷の主軸に垂直な方向」に進む光に対する値が示されている。

表 6.5 波長 λ の入射光に対する氷の通常光と異常光の屈折率および氷中の波長

光の波長 λ μm	通常光の 屈折率 n_o	異常光の 屈折率 n_e	通常光の波長 $\lambda_o, \mu\text{m}$	異常光の波長 $\lambda_e, \mu\text{m}$	差 $n_e - n_o$
青 0.436	1.3159	1.3174	0.3312	0.3310	0.0015
緑 0.546	1.3104	1.3118	0.4167	0.4162	0.0014
黄 0.589	1.3090	1.3104	0.4500	0.4495	0.0014
橙 0.623	1.3079	1.3093	0.4763	0.4758	0.0014
赤 0.706	1.3060	1.3074	0.5406	0.5400	0.0014

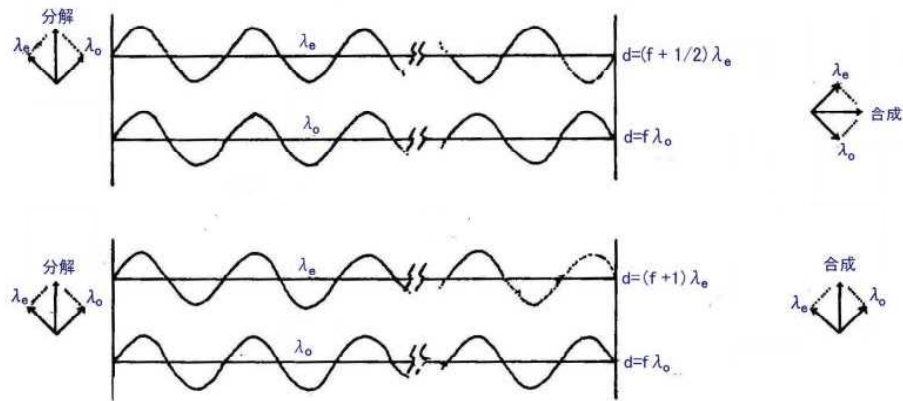


図 6.10 氷の中を進む光(通常光と異常光)

偏光板に挟まれた氷の結晶が着色する原因は通常光と異常光も合成波による。厚さ d の氷を進むことにより, 異常光が通常光から半波長だけ遅れたとしよう。この合成波は振動面が入射時から右に 90 度ずれた方向に変わっている。第二の偏光板は第一の偏光板に対し偏光面が直交するように置かれているから, この光は第二の偏光板を通過し, 明るくなる。この時の試料の最低の厚さを求めよう。表 5.6 から通常光の方が波長が長いから, 厚さ d に含まれる通常光の波長の数を f とすると,

$$\text{通常光 } d = f \lambda_o, \quad \text{異常光 } d = (f + 1/2) \lambda_e \quad (6.10)$$

となる。したがって,

$$f = \lambda_e / [2(\lambda_o - \lambda_e)], \quad d = \lambda_o \lambda_e / [2(\lambda_o - \lambda_e)] = \lambda / [2(n^e - n^o)] \quad (6.11)$$

となる。

一般に, 厚さ d の試料に含まれる通常光と異常光の波長の数の差を δ とすると, 二枚の偏光板の振動方向が直交している場合, P を正の整数として,

$$\delta = \lambda_o P \text{ で消光, } \delta = \lambda_o (P + 1/2) \text{ で明光 } p = 1, 2, 3, \dots \quad (6.12)$$

となる。

青い光(波長 $0.436\mu\text{m}$) は $d = 0.145\text{mm}$ のとき半波長の差を生じ, 合成波が入射光に直交し, 第二の偏光板を通過し明るくなる。3 倍の厚さの 0.43mm でも明るい。 $d = 0.29\text{mm}$ では合成波が入射光と同じ振動面をもって氷から出るので, 第二の偏光板を通過できず暗くなる。白色光で照射されているので, この厚さ(0.29mm)では青い光が欠乏することとなり, 結晶粒は青い光の補色に当たる

赤色に着色する。

赤い光(波長 $0.706\mu\text{m}$)に対して、明るくなる厚さは 0.235mm となる。赤い光が消失する厚さは 2 倍の厚さなので、 0.47mm となる。この厚さで赤色が消失し、結晶粒は赤色の補色である青色に着色される。

6.6 氷による光の吸収

雪は 95 %もの高い反射率をもっているから、快晴のときの反射(乱反射)は強く、スキーを楽しんでいる間に、直射光と雪面反射光(乱反射)の両光を受け、強い雪焼けを生ずる。一方、気泡をななどを含まない氷は可視光に対する透明度が高く吸収率も小さい。しかし、光の波長が赤外域に達すると、氷分子の伸縮運動や回転運動の波長が重なり、それらの光がよく吸収されるようになる。

物体に入射した光(強度 I)は吸収と散乱によって減衰する。

減衰する光の強さ dI はその時の光の強さ I と距離 dx に比例する。

$$dI/dx = -\alpha I \quad (6.13)$$

変数分離し、両辺を積分すると

$$\ln I/I_0 = -\alpha x \quad I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (6.14)$$

α を吸収係数あるいは減衰係数という。

可視領域(波長 $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$)の光に対して

氷はほとんど透明で吸収係数 α は $\alpha = 0.1 \sim 10 \text{ m}^{-1}$ の程度である。

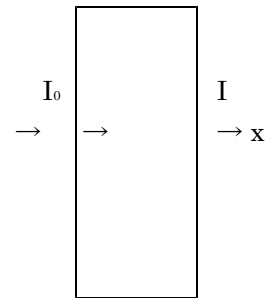


図 6.6 光の吸収

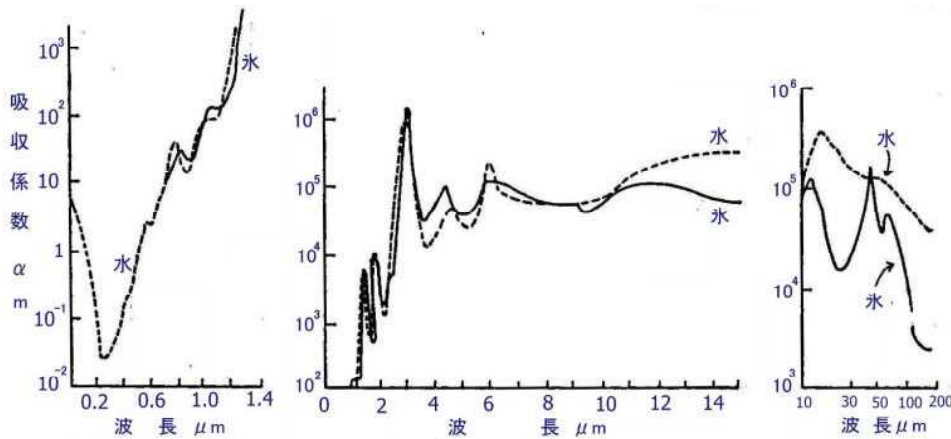


図 6.7 波長による光の吸収 (P.V.Hobbs, Ice Physics, Clarendon Press, 1974)

赤外線領域(波長 $0.7 \sim 30\mu\text{m}$)には、多数の吸収スペクトルが存在する。赤外領域では吸収係数の値は非常に大きく、氷は不透明である。厚さ数 mm の氷で赤外線はほとんど全部を吸収されてしま

表 6.6 光に対する氷の吸収係数 α 波数とは単位長さに含まれる波の数である

	波 数, 10^6 m^{-1}	吸収係数, m^{-1}	吸 収 E, %	波 長 λ , μm
透 明 氷 (反射率 2 %)	2.2222 — 1.4286	0.2	0.98	0.45-0.70
	1.4286 — 0.8333	2.0	4.35	0.70-1.20
	0.8333 — 0.2500	5000	24.5	1.20-4.00
気 泡 氷 (反射率 60 %)	2.2222 — 1.4286	2.8	4.8	0.45-0.70
	1.4286 — 0.8333	10	6.3	0.70-1.20
	0.8333 — 0.2500	10000	10.0	1.20-4.00

う。波長がさらに長くなってマイクロ波やラジオ電波の領域に入ると吸収係数は再び減少し、氷は透明に変わる。

表 6.6 には 3 種の波長域に対する氷の吸収係数および厚さ 10mm 進行したときに氷に吸収されるエネルギー E が % で示されている。波数とは波長 λ の逆数であり、単位長さ (1m) に含まれる波の数である (古くは、長さ 1cm に含まれる波の数で表したものが多い)。表 6.6 には波長も示されている。

表 6.6 から吸収係数が光の透過を強く支配していることがわかる。

表 6.7 吸収係数 α と距離 x を透過した光の強さ $I = I_0 \exp(-\alpha x)$

x, m	吸 収 係 数 α, m^{-1}				
	10^{-2}	1	10^2	10^4	10^6
10^{-3}	0.9999	0.9990	0.90	4.5×10^{-5}	0
10^{-2}	0.9999	0.990	0.37	3.7×10^{-4}	0
1	0.990	0.37	10^{-4}	0	0
10	0.905	10^{-5}	0	0	0

吸収係数 α が $10^2 m^{-1}$ では 10m の厚さの氷を 90 % の光が透過するのに、 α が 1 以上ではこの厚さを全く透過しない。 α が $10^2 m^{-1}$ では数 10mm の厚さを透過、 α が $10^4 m^{-1}$ では 1mm の氷でも透過できない。

6.7 雪焼け(sunburn)

雪焼けは紫外線から肌を守るために皮膚の中にメラニン色素が増加して黒くなる現象である。波長 400 ~ 700nm は可視光線であり、波長 400nm (= 0.4 μm) 以下の光は紫外線と呼ばれる。新雪は可視領域で最大 95 % の反射率、紫外線領域では波長 300nm で 90 %、250nm で 85 % である。雪面は紫外線を高い割合で反射する。

雪面からの強い反射を長時間、裸眼で受けると雪目（激痛を伴う）になる。イヌイット（エスキモー）が細い切れ目の入った帯で目を覆い、狩猟を続けるのは強い紫外線から目を保護する知恵である。好天の日に織物、和紙の原料コウゾ、竹細工等を雪の上におく「雪さらし」も雪国の一部で行われている。「雪さらし」の効用は周知の事実であるが、そのメカニズムについては不明の点が残されているようである。



6.8 氷面のニュートンリング

氷にガラス製のレンズを押し当て、単色光 (Na-D 線やレーザー光) を照射すると、氷とレンズの界面にニュートンリングが現れる。図 6.14 には観察法と得られた写真が示されている。この写真で

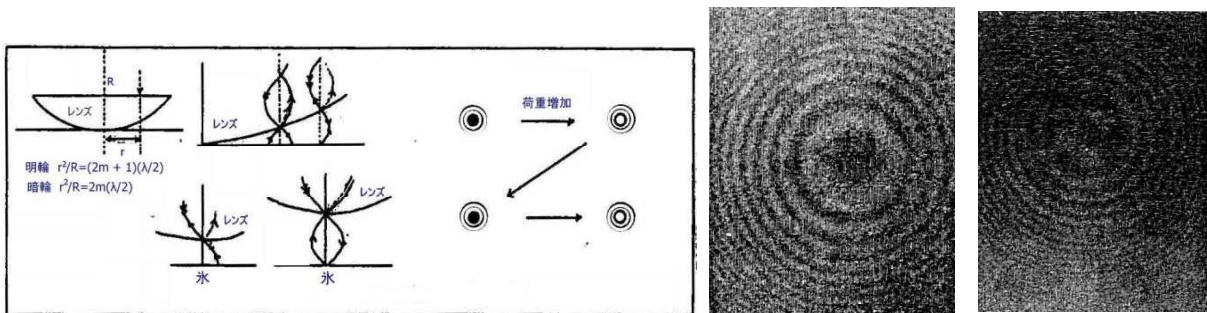


図 6.14 氷の表面に出来たニュートンリング (荷重を変えている)

特に興味を持たれるのは、レンズで押す力を徐々に増していくと、ニュートンリング中央の輪が暗→明→暗→明・・・という具合に次々に明暗が入れ替わったことである。

屈折して前進する光は位相を変えない。しかし、反射する光は疎（屈折率が小さい）な媒質から入り密（屈折率が大きい）な媒質の境界で反射するときには半波長の位相差を生ずる。一方、密な媒質を通過してきた光が疎な媒質の表面で反射するときには位相の変化がない。

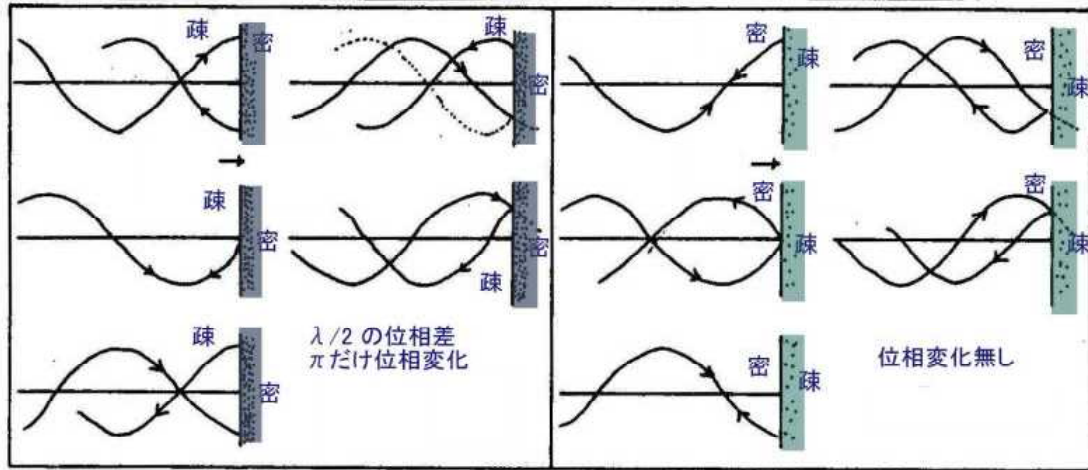


図 6.15 （疎密界面での）光の反射

図 6.15 反射光の作図の仕方

(1) 疎な媒質を進んできた光が密な媒質の表面で反射するときの作図法

- ①壁がないとして、壁の中まで伸ばした光を描く
- ②壁の表面を境に左右に折り曲げる
- ③次に、進行軸に対して上下に折り曲げると反射光が得られる。

(2) 密な媒質を進んできた光が疎な媒質の表面で反射するときの作図法

- ①壁がないとして、壁の先まで伸ばした光を描く
- ②壁に対して左右に折り曲げると反射光が得られる

6.9 偏光解析

偏光解析は平らな試料に照射する単色光(He-Ne レーザーなど)を偏光させて入射させ、反射光の偏光状態の変化を測定して、試料の屈折率などを測定する方法である。試料が薄膜で覆われている場合は薄膜の厚さと屈折率を知ることができる。

境界面で反射する光の二つに分かれる。これらの反射する光の干渉を利用することによって疑似液体

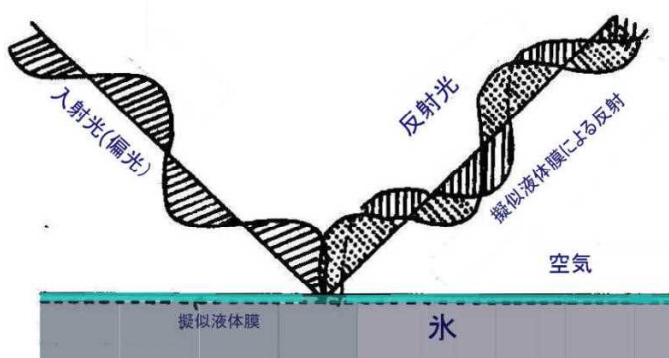
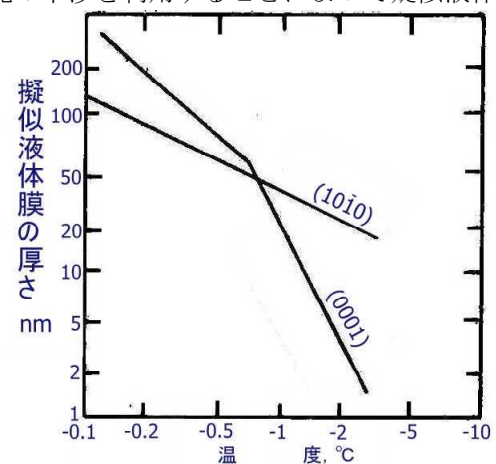


図 6.16 氷表面の偏光解析



鏡面状に仕上げた氷表面に振動面を揃えたレーザー光線を表面すれすれの小さな入射角度で照射すると、氷の表面を覆う疑似液体膜(quasi-liquid layer)で反射する光と、疑似液体膜を貫通し氷との膜の厚さが決定され、結晶面〔(0001), (10 $\bar{1}$ 0)〕による疑似液体膜の厚さの違いや温度による厚さの変化が決定されている。

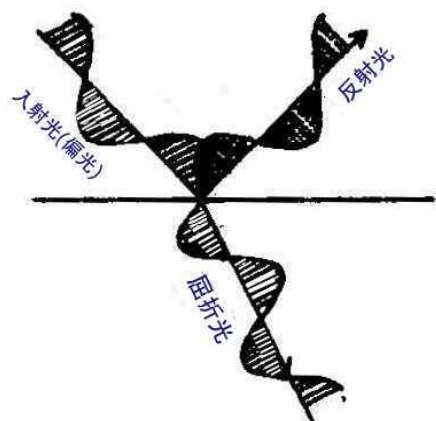


図 6.17 反射光と透過光

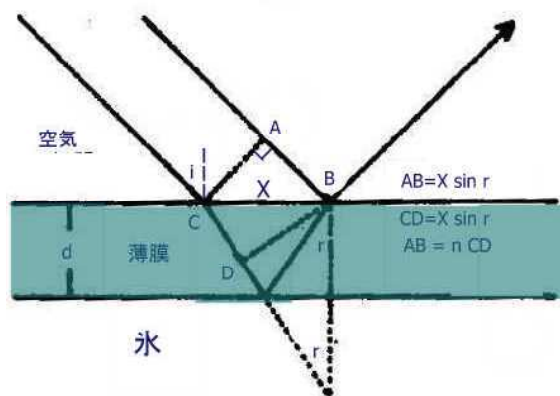


図 6.18 薄膜の光路差

光は電気ベクトルの振動面とそれに垂直な磁気ベクトルの振動面をもっている。いま、光の電気ベクトルの入射面に平行な成分(添え字 P)と入射面に垂直な成分(添え字 S)に分けて、入射光(E_p , E_s), 反射光(E_{p_r} , E_{s_r}), 透過光(E_{p_t} , E_{s_t})とすると、次の関係が知られている。

$$\begin{aligned} E_{p_r}/E_p &= \tan(i - r)/\tan(i + r), \quad E_{s_r}/E_p = 2\sin r \cos i/\sin(i + r) \cos(i - r) \\ E_{s_t}/W_s &= -2\sin(i - r)/\sin(ir), \quad E_{s_t}/E_s = 2\sin r \cos i/\sin(i + r) \end{aligned} \quad (6.15)$$

入射角 i が $\tan i = n_2/n_1$ になるときは、 $i + r = \pi/2$ となって、 $E_{p_r} = 0$ となり、入射面に平行な電界成分は反射しない。反射光は入射面に垂直な電界を持つ直線偏光となる。これはブリュスター(Brewster)の法則と呼ばれる。

光が異なる媒質の界面を横断するときには光の位相は変化しないが、界面で光が反射するとき位相差を生ずる。光学的に疎(屈折率が小さい)な物質を通過してきた光が密(屈折率が大きい)な物質との境界面で反射すれば、半波長の位相差を生ずる。逆に密な物質を通過してきた光が疎な物質との界面で反射するときには位相の差は生じない。

しゃぼん玉や氷球面の疑似液体膜では表面で反射する光と膜 n に入ってその後 n_2 から反射する光の間で干渉を起こす。両光線の光路差 Δ は光の波長を λ , 入射角を θ , 膜の厚さを d , 空気の屈折率を n_1 とすると、 $n > n_1$, n_2 の場合には

$$\Delta = 2d(n_2 - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + \lambda/2 \quad (6.16)$$

となる。 m を整数として、 $\Delta = 2m(\lambda/2)$ のとき強めあって明るくなり、 $\Delta = (2m + 1)(\lambda/2)$ のとき弱めあって暗くなる。光の波長程度の厚さなら、上の関係を使って膜厚を決定できる。しかし、光の波長の 10 分の 1 以下の厚さ d の疑似液体膜では θ によって干渉条件を変えることができないから、偏光解析法が用いられた。

6.10 氷の赤外線分光(Infrared spectroscopy)

温度とは分子の何によって決まるのだろうか？気体の場合、温度が高いとか、低いとかいうことは分子の運動エネルギーの大小に関係し、固体では分子の振動エネルギーの大小に関係することが知られている。氷の温度が上がるということは、氷の分子振動の振幅が増し、振動のエネルギーが増すことである。

氷の分子には図 6.19 に示すようにいくつかの基本振動がある。水素原子が H_2O 結合線上を伸びれば、酸素原子は逆の方向に伸びて重心は変化せず一定に保存される。これは伸縮振動と呼ばれる。二つの水素原子が酸素原子を頂点とする角度を狭めたり、広げたりする振動、変角振動もある。図 6.19 には 5 つの基本振動に対する振動数も示されている。水蒸気では三つの伸縮及び変角振動(波数) ν_1 , ν_2 , ν_3 が鋭い吸収線として現れるが、温度低下によって、このバンドの幅が広がる。液体になる

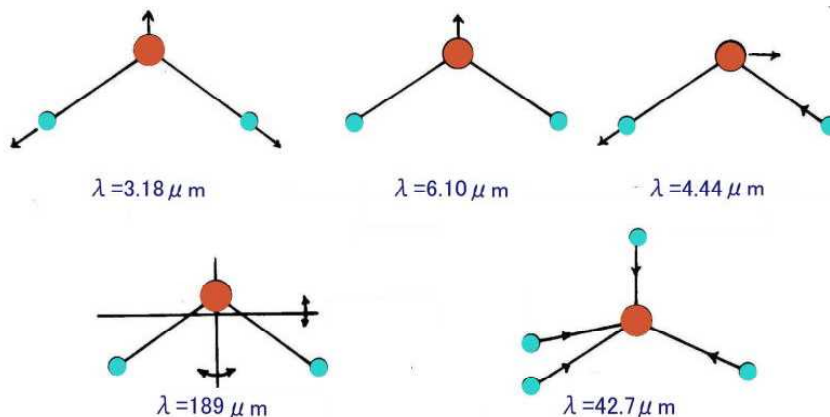


図 6.19 氷の基本振動

とバンドの幅はさらに広い振動数領域に広がる。しかし、氷(0℃)では返って幅は狭く、液体窒素温度では非常に狭い線になる。

表 6.8 水蒸気、水、氷の赤外分光(分子振動の波数)

	波 数 ν , cm^{-1}			結合バンド	CX 軸周りの回転	束縛変位	CY 軸周りの回転
	ν_1	ν_2	ν_3				
水蒸気	3650	1595	3755				
水(3℃)	3448	1642	3397	2149	500		60
氷(0℃)	3143	1640	3252	2225	610	212	63

波数 ν_1 は会合によって振動数が減少するが、これは O—H 間距離の増大によるとされている。

波数 ν_2 は ν_1 に比べて状態による影響が少なく、氷は水に比べて強度が小さい。

波数 ν_3 は氷の場合は液体の水より振動数が小さく、強度は水より氷の方が大きくなる。

低周波領域には水、氷で多数の吸収バンドが知られているが、どちらかという氷の方が水より強度が大きい。このうち、波数 210cm^{-1} は図 6.19d の束縛変位すなわち O—O の伸縮によるものと考えられている。

また波数 610cm^{-1} のバンドは CX 軸の周りの振動回転とされ、その回転の角度は ± 27 度である。さらに波数の低い 60cm^{-1} のバンドは氷と水のラマンスペクトルから知られ CY 軸の周りの回転である。波数による表現が分光学では好んで用いられてきた。波数は長さ 1cm に含まれる波の数であり、波長 λ の逆数に等しい。振動数を f 、光の速度を c とすると、 $f\lambda = c$ である。波数 60cm^{-1} は波長 $\lambda = 1.67 \times 10^{-2}\text{cm}$ 、振動数 $f = 1.8 \times 10^{12}\text{s}^{-1}$ である。波数 610cm^{-1} では、 $\lambda = 1.67 \times 10^{-3}\text{cm}$ 、振動数 $f = 1.8 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$ となる。氷分子は毎秒 $10^{12}\sim 10^{14}$ の速い振動をしている。

赤外線分光計

赤外線スペクトルの各波長の強さを測定する装置で、原理は通常の分光計と同じである。分散にはプリズムを用いる。コリメーターなどには凹面鏡や放物面鏡が用いられる。スペクトル像の位置には熱電堆などをおき、微弱電流を増幅して、強度を測定する。吸収物質は管(セル)に入れて、多くの場

合、光源と入射スリットとの間に置く。プリズムと平面鏡は一つの台上に設置し、台を回転させることによって、異なる波長のスペクトルが検出器の上に結像するようにする。光源から来る放射を強さの同じ二つの部分に分離し、その一方を吸収管を通して、吸収係数を自記させる。

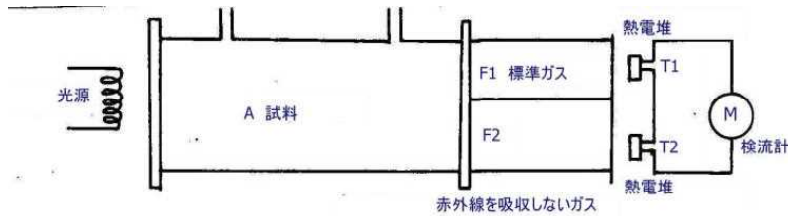


図 6.20 赤外線ガス分析計

コラム いくつもの振動	
<p>氷の分子が図 6.16 に示すいくつもの振動(運動)を同時にとるということは不思議に思われるかもしれない。これを地球の運動で説明しよう。地球は一日一回転の割合で自転している。</p> <p>地球は同時に月と地球の共通重心の周りに 29 日で一回転の回転運動をしている。さらに月と地球の系は太陽を中心に 365 日で一回転する運動をしている。太陽は地球を含む太陽系の惑星を家族のように従えて、天の川銀河中心(バルジ)の周りに回転運動をしている。ここに示しただけでも地球は 4 つの回転運動を同時に行っていることになる。</p> <p>氷分子もまた図 6.19 に示す変角, 伸縮, 回転という 5 つの基本振動を同時に行っている。</p>	

6.11 氷のラマン分光

ラマン(Raman) は 1928 年溶液の散乱光を観察して、入射光(単色光)と異なる波長の光が含まれて出てくる現象(Raman effect)を発見した。

無色透明の物質に一定波長の光を当て、その散乱光をスペクトルに分解すると、その中には一次線と同じ波長の光の他に、入射光と違った波長のスペクトル線が現れる。これをラマン効果という。気体では分子の回転エネルギー(振動+回転のエネルギー)に相当する波数の変化が起こる。液体、固体では振動エネルギーに相当する波数の変化が起こる。

一次線の振動数を ν とすると→散乱光の振動数 $\nu \pm \Delta \nu_1, \nu \pm \Delta \nu_2, \nu \pm \Delta \nu_3$ となる。波長の長い方にずれるラマン線は Stokes 線、波長の短い方にずれるラマン線は反 Stokes 線と呼ばれる。一般に、Stokes 線は反 Stokes 線より強い。光子のエネルギー $h\nu$ の一部が分子の振動あるいは回転のエネルギーに転換されるときは、残りのエネルギーが $h\nu'$ ($\nu' < \nu$) の光子として散乱され、もし、 $h\nu$ が振動あるいは回転のエネルギーを分子から貰えば、そのエネルギーの和が $h\nu''$ ($\nu'' > \nu$) の光子として散乱されることになる。

$\Delta \nu_1, \Delta \nu_2, \Delta \nu_3 \dots$ は物質の分子の構造だけで定まる(特性振動数)のものであり、散乱光の強度は $\nu - \Delta \nu_i > \nu + \Delta \nu_i$ になる。

$$\begin{array}{lcl}
 \text{一次線} \rightarrow \bullet \text{分子} & \bullet \text{分子} & \\
 E_1 & \searrow h\nu' & \\
 E_2 & &
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 h\nu' = h\nu - (E_2 - E_1) \\
 \nu' = \nu - (E_2 - E_1)/h
 \end{array}$$

$E_2 < E_1$ のとき波長は短くなる

温度が高いほど波長の短いラマン線が強くなる

図 6.21 ラマン分光

6.12 氷のプロトン磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance)

原子核を構成する陽子、中性子はそれぞれ固有の自転を行い、原子核全体の核の重心を通る軸の周りに自転(スピン運動)している。原子核は電荷を持っているため、自転すると磁場を作る。その磁場は自転軸を軸とするようにおかれた一つの棒磁石が作る磁場に等しい。

このような磁気を持つ原子核を強い外部磁場内に入れると、原子核は外部磁場との相互作用で高いエネルギー状態と低いエネルギー状態に分裂する。配向の数(分裂の数)は核スピン I と呼ばれる原子に固有な値によって定められる。プロトン(水素原子核)の場合は核スピンの $1/2$ なので、二つの配向($1/2$, $-1/2$)を取ることができる。一つは磁場の方向を向いて安定な状態、他の一つは磁場と反対方向を向いた不安定な状態である。この場合、磁場の方向と核スピンの配向は必ずしも一致しない。



図 6.22 磁気共鳴

H_0 の外部磁場の下では、 $-\mu H_0$, μH_0 だけエネルギー状態の異なる状態を取る。両状態のエネルギー差 $2\mu H_0$ に相当するエネルギーを持つ電磁波を外部磁場に直角に照射すると、核スピンのエネルギーを吸収し、プロトンの歳差運動と共鳴する。核スピンの高いエネルギー状態から低いエネルギー状態に戻るまでの時間が緩和時間である。その過程にはスピナー格子緩和(緩和時間 T_1)とスピナー-スピン緩和(緩和時間 T_2)の二つがある。スピナー格子緩和は、隣接する核の自由な運動によって生じる磁界変動とスピンとの相互作用によって生じる。一方、スピナー-スピン緩和ではエネルギーの高い核が隣接する核と磁気モーメントの相互作用によりスピン交換し、エネルギーを失う。

NMR スペクトルのピーク高さの $1/2$ のところの幅を半値幅 $W_{1/2}$ といい、緩和時間 T_2 との間に

$$W_{1/2} = 1/(\pi T_2)$$

の関係が知られている。一定周波数の強い磁場内に置かれた物質について、もう一つの外部磁場を連続的に変えるとある値のところで、共鳴が起こり、吸収が生ずる。吸収の起こる磁場に幅があるのは、一つの原子核に働く磁場は外部磁場の他に、周りの原子の原子核からの磁場があるため、原子核に働く磁場が一定でなく、原子核によって少しずつ異なる(一つの原子核でも瞬間毎に異なる)ことによる。氷の場合、プロトンによる磁気共鳴の幅はかなり広い。一方、水になると幅が狭くなる。氷では核スピンの向き直るのに必要な時間よりはるかに短時間内に周りの原子核からの磁気が不規則に変化するため、平均としては変動しないのと同じことになること、また液体の無秩序性のため、どのプロトンも同等になって、幅が狭くなる。水では $T_1 \approx T_2$ である。

プロトンの場合、外部磁場 14050 ガウスで電磁波は 6MHz に相当する。プランクの定数を $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ として、 $h \nu = (\mu/I) H_0$ の電磁波と共鳴する。結晶内のプロトンの運動状態はその核磁気共鳴の幅、形、およびスピナー格子緩和時間 T_1 の測定を行うことによって、最も直接的に詳しい情報が得られる。

プロトンの吸収線の幅(ΔH ガウス)に相当する程度の周波数 $\omega = \gamma \Delta H$ (γ はプロトンの回転磁気係数)に比べ速い運動状態にあると、吸収線の幅はいわゆる運動のため狭まり、緩和時間は強い格

子に比べて短い T_1 をもつ。水の場合、大きいクラスターは小さいクラスターに比べて、直接相互作用している分子数が多い関係上、よりエネルギーを失いやすい状態になる。そのため緩和時間は短くなり、半値幅は広くなる。逆に、小さいクラスターは大きいクラスターに比べてエネルギーを失いにくいいため、緩和時間は長く、半値幅は狭くなる。

T_1 は誘電損失における緩和時間 τ と直線比例関係にあり、吸収線の幅が低温に行くにつれ増大することから、プロトンの運動が静止する方向に進むことが知られた。

高温では、水分子の回転によるプロトンジャンプ、低温では O - O 結合線上のプロトンの緩やかな移動が起こっていると考えられる。

NMR は水分子の束縛状態の強さを知るのにも有効である。氷中の異物界面に液体状の水が介在することも NMR 測定により確認された。

水素の核スピンは $1/2$ 、核磁気モーメント 2.79、重水素は核スピン 1、核磁気モーメント 0.86、酸素 ^{16}O 、 ^{18}O は核スピン 0 なので、核磁気共鳴に無関係である。ただし、 ^{17}O は $5/2$ の核スピンを持つから核磁気共鳴に利用される。 ^{17}O の半値幅の大小から束縛状態の強弱を見積もることができる。全く自由な水では半値幅は狭く、水の中に水分子クラスターが形成されていると半値幅はひろがり、氷ではさらに広い半値幅となる。、氷の中に擬似液体膜のような氷に比べ束縛の弱い水があると、半値幅はバルクの氷に比べ狭くなる。

^{17}O によるシグナルは水がイオンに水和することによりシフトし、シフトしたシグナルの面積はイオン濃度と水和数とに比例する。また、プロトンによるシグナルのシフトからプロトンが水和と自由水との間を変換する速度も見出される。

6.13 「かさ」現象

大気高層の巻雲または巻積雲などのように氷の結晶からなる雲を太陽光や反射光が通るとき、浮遊する氷晶に光が反射・屈折して生ずる光学現象が「かさ」(halo)と呼ばれる。光源から真上に光の柱が伸びたように生ずる光柱や月や太陽をリング状に虹のように取り囲む光の輪などみられる。これは氷結晶の形および結晶軸の空間的位置によって種々の形が現れる。最も普通のものは内量で、太陽を取り巻く半径 22° の輪をなし、色彩は鮮明でないが内側が赤、外側が紫である。

月にかかる「かさ」は雲が氷晶から出来ている場合には、光が 22° の帯状の輪となる。過冷却水滴の場合には御光で述べる $2\sim 3^\circ$ の輪となるから、輪の大きさから雲が氷晶なのか過冷却水滴なのか識別できる。

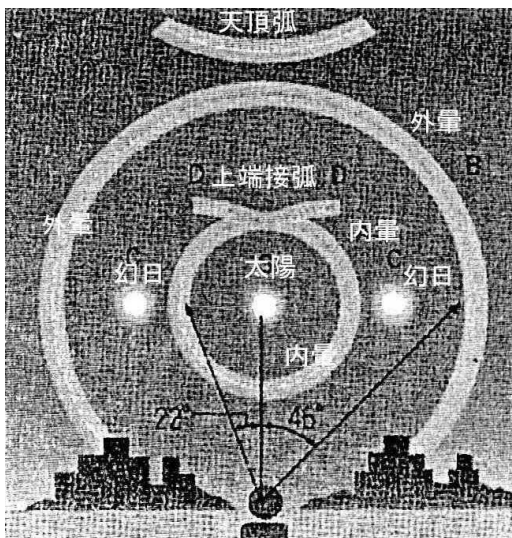


図 6.23 大気中の氷晶と光による「かさ」現象

光環 (Corona)

光環は太陽の周りに現れる比較的小さい光の環である。環の半径は雲粒の大小で異なるが、普通 $2\sim 3^\circ$ の範囲に見える。環の外側が赤、内側が青みがかっている。空に薄い雲があるとき、微水滴によって月または太陽の光が回折を起こしてできる。雲粒が大きいと輪は小さく、雲粒が小さいと輪は大きい。半径 $10\mu\text{m}$ で光環の半径は約 2° である。霧が立ちこめているとき、電灯の周りに現れることもある。

御光

航空機が雲の上を飛んでいるとき、雲の上に航空機の影が映り、その周りに御光ができることがある。前方にもまたは霧があるとき、自分の影の周りにできる光の輪で半径は $2\sim 3^\circ$ で内側が青、外側が赤である。

内量と外量

月を中心に 22° 付近にリング状に発生する内量、および 46° 付近のリング状の外量は上空に浮遊する氷晶による光の屈折によって発生するものである。入射光 i と氷晶を通過した光の「ふれの角」を δ とすると、内量は $\delta = 22^\circ$ 、外量は $\delta = 46^\circ$ である。

図 6.24 のように P 点の入射角を i 、屈折角を r 、光の屈折率を $n(=1.31)$ とすると、

$$\sin i / \sin r = n (=1.31) \quad (6.18)$$

Q 点の入射角は $60 - r$ となる。屈折角を θ とすると、

$$\sin(60 - r) / \sin \theta = 1/n (=1/1.31) \quad (6.19)$$

三角形 OPQ の内角を図のように α 、 β とするとずれの角 δ は

$$\delta = \alpha + \beta = i + \theta - 60 \quad (6.20)$$

と求まる。表 6.9 には入射角 i を色々に変えたときの、 r 、 $60 - r$ 、 θ 、 δ の値が示されている。

表 6.9 内量の入射角 i 、屈折角 r 、ふれの角 δ

i	30°	40°	50°	60°	70°
r	22.4	29.4	35.8	41.4	45.8
$60 - r$	37.6	30.6	24.2	18.6	14.2
θ	53.0	41.8	32.5	24.7	18.7
δ	23.0	21.8	22.5	24.7	28.7

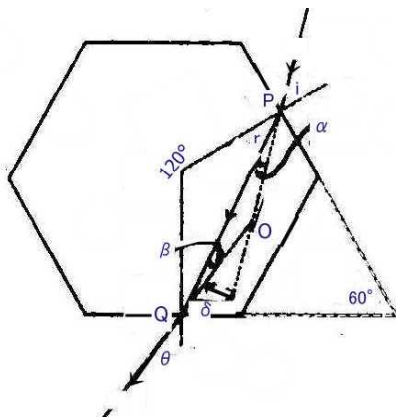
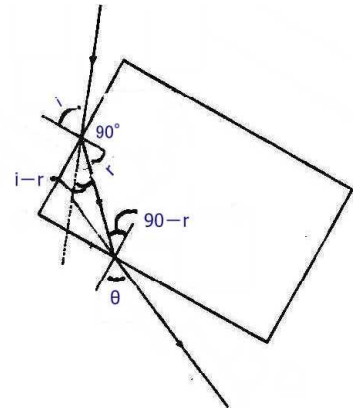


図 6.24 頂角 60° 面のフレの角

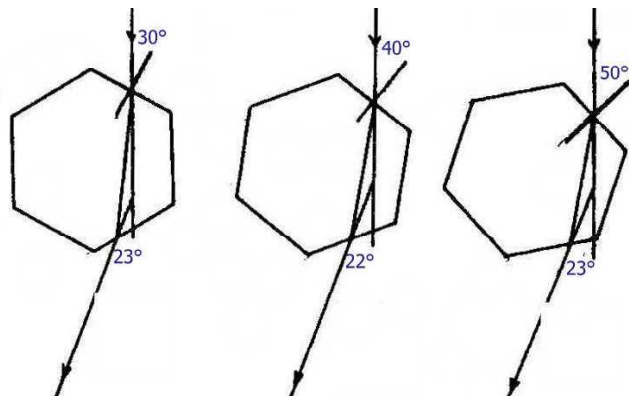


図 6.25 内量の際の氷晶(六角柱)の姿勢

表 6.9 から内量の角度が $22\sim 24^\circ$ であることがわかる。

頂角が 90° の場合には、ずれの角 δ は

$$\delta = i + \theta - 90 \quad (6.21)$$

となる。入射角 i が 57° 以内の場合、 Q 点から光は出てこない。入射角 i が 70° のとき、屈折角 r は 45.8° ， Q 点への入射角は $90 - r = 44.2^\circ$ ，屈折角 θ は 65.9° となるので、 $\delta = 45.9^\circ$ となる。結晶の底面すれすれに入射した光に相当する。

光が氷の内部から空気中に出る場合、入射角が大きくなると全反射($r=90^\circ$)を生ずる。 $\sin 90=1$ だから、

$$\sin \gamma = 1/n = 0.76 \quad \text{として} \quad \gamma \geq 49.8^\circ \quad (6.22)$$

となる。頂角 90° の場合、 $i \leq 66^\circ$ の入射光は Q 点から空気中に出ることができない。

表 6.10 外量

i	70	75	80
r	45.8	47.5	48.7
$90 - r$	44.2	52.5	41.3
θ	65.9	62.2	59.8
δ	45.9	47.2	49.8

表 6.10 では $i=70^\circ$ の入射の場合にフレの角が 46 度になっている。このように表面に近い低角度の入射になるように氷晶は配置されていることになる。この場合には、 46° のフレの角で反射する配置も可能になる。それは表面が入射光に対し 23° 傾いている場合に相当する。

6.14 斜光による氷表面の観察

表面の微細な模様は低角度で見ると、驚くほど良く識別できるものである。スケートリンクに刻まれるスケートの滑走痕(シュプール)も垂直や高い確度から見ると筋が識別できるだけで、注目するシュプールを追ってゆくことは難しい。しかし、表面スレスレの低角度から見ると、手前から延々と伸びるシュプールが明瞭に識別できる。氷の切断面やカンナやマイクロトームで削った氷面も低角度で照明光の反射を効果的に利用すると結晶粒毎の表面模様の違いや結晶粒界が驚くほど良く見えるものである。

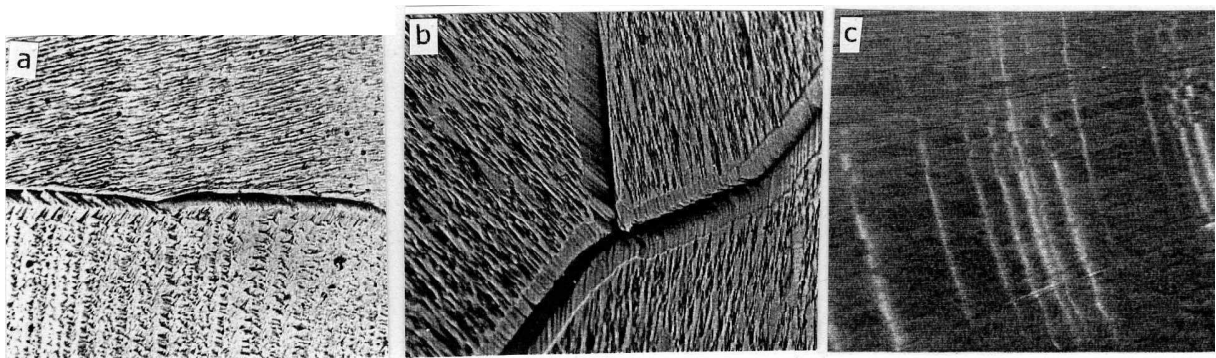


図 6.26 氷表面の観察 (a, b: 走査電顕像, c: スケートリンクコーナー部)

6.15 光散乱法による氷の観察

多くの場合、氷の結晶は純粋の H_2O 分子だけから構成されるとは限らず、水の中に含まれる不純物も氷の中に組み込まれる。光散乱法では強い光を氷に照射して、その散乱光(scattered light)が観察される。氷の中に異物が存在しなければ散乱は生じないから何も見えない。異物がある場合には散乱が生じ、明るい斑点や無数の光の斑点が作る縞模様の模様などとなる。

南極氷床の 1000m 以上の深層氷では雪に含まれていた空気は氷の中に溶解し透明な氷となっている。この氷に光を照射し散乱光を観察すると明暗の縞模様が観察される。明るい部分は散乱の大きい部分であり、夏に積雪表面に空気中の浮遊物が沈着(ドライフォールアウト)した層である。冬は奇麗な降雪が堆積するから散乱の少ない氷の層に変化するのである。1 万年前の氷河時代に南極に降った雪は特に汚れていたことが、南極氷床の深層掘削試料から判明した。試料の軸に光を照射し、光軸と直角方向から観察すると、氷試料は透明で真っ黒に見えるが、氷河時代の試料は cloudy band と

名づけられ、わずかに明るく帯状に輝く散乱層となる。これは氷の内部に微粒子が多数含まれていることを示し、氷河時代には大規模な大気の擾乱があり、多量の塵が南極に降り注いだことを汚れ層が暗示させる。

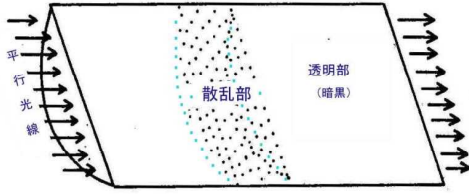


図 6.27 南極氷床深層氷の曇り層

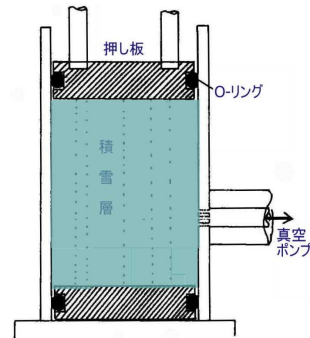


図 6.28 積雪の圧縮による透明氷の作製

今日では、地球環境の悪化は降雪にも反映され、多くの地域に酸性の雪が降っている。積雪を水平方向に圧縮すれば、層の厚さを変えずに、透明な氷に変えることができるであろう。この方法で光散乱法を用い、汚染物質の分布を可視化しようという試みもある。ただし、この可視化には積雪から氷への圧密過程で気泡を除去しなければならない。そのため、真空中に引きながら、圧密しても透明氷化するのは容易でない。

6.16 放射冷却

赤外分光の光で述べたように、氷分子は伸縮振動、変角振動、回転振動など様々な振動をして周囲に放射を放出し、また入射する放射を吸収する。水や氷内部の分子による放射は表面に届く前に他の水・氷分子により吸収されるので、水面や氷面から外部に出る放射は表面と表面にごく近い分子からの放射ということになる。

表面付近の分子振動はその振動数と同じ放射を周囲に射出し、外へ向かうものが表面から放出される。放射を出せば、分子のエネルギーは減少するから、引き続いて同じ振動数の放射を放出し続けることはできない。同じ振動数（同じ波長）を放射し続けるのは、分子の他の振動数のエネルギー変換による補給や隣接する分子からのエネルギーの補給による。固体である氷の温度は氷分子の熱振動（ポテンシャルの谷の中での分子の振動）の大小に関係していた。この熱振動エネルギーと分子内の個々の振動との間にエネルギーの授受が行われて、様々な振動数の放射が継続する。もちろん、分子が全体として行う分子振動による放射もある。

表面及び表面付近の分子は放射エネルギーを失えば急速に冷える。しかし、内部の氷分子は依然として最初の高い温度を維持しているから、氷面に向かって熱伝導や対流、放射による熱伝達を通して熱エネルギーの伝達が行われ、氷全体が冷えていくことになる。

次に、上空に雲があるとなぜ地表の放射冷却が弱まるのかを考えよう。よく雲が温室効果の役割を果たすからだと説明される。その説明に間違いはないのだが、個々の雲粒(水滴)もまた氷の場合と同じように放射を出している。雲から発射し、雲内部に向かう放射は、他の雲粒に吸収される。雲下面では地表に向かう放射だけが雲から離脱する。一方、地表から放射された放射は雲粒に特定の振動を誘起する。たとえば、地表からの放射により、一度 $O-H$ の伸縮振動が誘起されれば、続いて同じ振動数の放射が来てももう吸収できないから、その放射は表面より内部の雲粒に吸収される。そのようなことを続けて行くと、ついには雲を貫通する放射が発生することになる。しかし、実際にはそうはならない。雲粒内の分子の振動に吸収された放射は分子内振動と分子運動とのエネルギー交換により熱エネルギーに変換されていくから、引き続き、地表からの放射を吸収できる。このような分子内

振動と分子振動間のエネルギー交換は核磁気共鳴における核スピン格子(分子)間のエネルギー交換と同じことである。

(1) 放射の式

黒体放射に関してウィーン(Wien, 1961 - 1928)が次の放射の式を導いた。波長 λ のエネルギー密度を E とすると、

$$E = (c_1/\lambda^5) \exp(-c_2/\lambda T) \quad (6.23)$$

$c_1 = 2 \pi^5 c^2 h^6 / 15 = 7.15 \text{ W/m}^2$, $c_2 = ch/k (= 1.44 \times 10^{-2} \text{ mK})$ は定数で, $c (= 3 \times 10^8 \text{ m/s})$ は光速, $h (= 6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})$ はプランク定数, $k (= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})$ はボルツマン定数である。

ウィーンの式を太陽光のエネルギー密度分布と比較すると、波長の短い領域ではよくあうが、波長の長い領域ではズレが大きかった。後に、長波長領域で良く合致するレーリー・ジーンズの式が導かれたが、それは短波長でのズレが逆に大きくなるという欠点があった。二つの式の長所を取り入れたプランクの式(6.24)によってうまく説明されるようになった。

$$E = (c_1/\lambda^5) [\exp(-c_2/\lambda T) - 1]^{-1} \quad (6.24)$$

(2) ステファン・ボルツマンの法則

式(6.23)で $\lambda T = 1/\theta$ とおくと, $d\lambda = -(1/\theta^2 T) d\theta$ となり, ウィーンの放射の式(6.23)を λ について 0 から ∞ まで (θ について ∞ から 0 まで) 積分すると、

$$E = c_1 \int_0^\infty (\theta T)^5 \exp(-c_2 \theta) (-1/\theta^2 T) d\theta = c_1 T^4 \int_0^\infty \exp(-c_2 \theta) d\theta \quad (6.25)$$

さらに, $c_2 \theta = y$ とおくと, $d\theta = dy/c_2$ となるので、

$$E = c_1 T^4 \int_0^\infty (y/c_2)^3 \exp(-y) (1/c_2) dy = (c_1 T^4 / c_2^4) \int_0^\infty y^3 \exp(-y) dy \quad (6.26)$$

ここで、積分公式 $\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n!$ を用いると、次式を得る。

$$E = (c_1 T^4 / c_2^4) 3! = 6(c_1 / c_2^4) T^4 = \sigma T^4 \quad \text{ただし, } \sigma = 6c_1 / c_2^4 = 5.24 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4 \quad (6.27)$$

(3) ウィーンの変位則

式(6.23)の対数をとって、両辺を積分し、 E を極大にする λ を λ_m とすると、ウィーンの変位則

$$\lambda_m T = c_2 / 5 = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mK} \quad (6.28)$$

が得られる。

補足 核磁気共鳴

核磁気共鳴測定は未知物質の分子式解明に威力を発揮する。核磁気共鳴に反応する原子は核磁気モーメントをもつ元素であり、水素、酸素同位体の ^{17}O が対象となる。普通の酸素 ^{16}O や同位体として年代測定に用いられる ^{18}O は核磁気共鳴には反応しない。

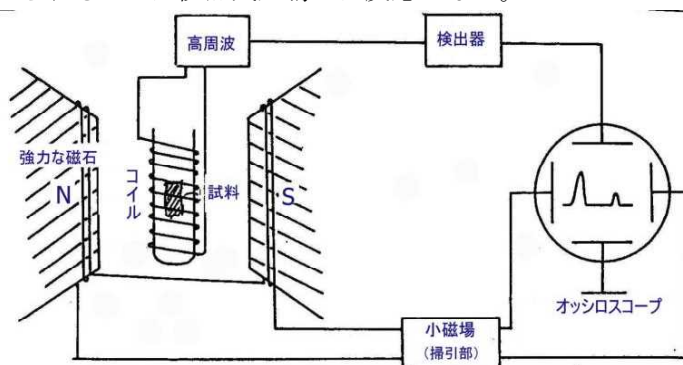


図 6.29 核磁気共鳴測定の原理図

図 6.29 は核磁気測定装置である。試料は高周波コイルの内部に挿入される。

原子核のもっている磁気能率 μ と原子核の角運動量 I (スピン数) との間に

$$\mu = \gamma (h/2 \pi) I \quad (6.29)$$

の関係がある。

原子核を強力な静磁場中におくと、磁場との相互作用の結果、 $(2I + 1)$ 本に分裂する。水素原子核は $I = 1/2$ であるから、2 本に分かれる。

静磁場と直角な方向から振動数 ν_0 の高周波磁場を加えると、核磁気スピンの遷移がおこる。次の条件のとき、スピンは共鳴状態となる。

$$h \nu_0 = (\mu / I) H \quad (6.30)$$

水素原子核のスピン数は $I = 1/2$ ，磁気能率 $\mu = 2.8 \times 5.0 \times 10^{-31} \text{ J/ガウス}$ ， $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ である。1 万ガウスの静磁場 ($H = 10^4 \text{ gauss}$) を加えたとき、共鳴振動数 ν_0 は

$$\nu_0 = 2\mu H/h = 42 \times 10^6 \text{ s}^{-1} (= 42\text{MHz}) \quad (6.31)$$

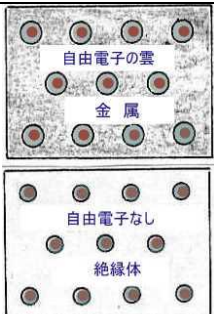
となる。つまり、42MHz の高周波磁場を加えたところで、核磁気スピン共鳴が起こる。

第 7 章 氷 の 電 氣 的 性 質

氷の中を電気は流れるのだろうか？氷の送電線はないし、氷が電子回路に組み込まれることもない。一般には氷は絶縁体であって、電気は流れない。それでは氷に電気は全く流れないのだろうか？確かに、氷の中には金属のような自由電子は存在しない。氷は高温にすると溶けてしまうから、電子による伝導は考えにくい。しかし、氷にはごくわずかに電流の流れることが知られている。半導体に属するゲルマニウム、シリコンほど大きくはないが、氷はごくわずかだが電気を通すのである。通常の意味では、氷を流れる電流に実用的な価値はない。しかし、材料としての氷は無尽蔵といえるくらい大量に存在するし、氷に微量の異物を混入することで電気を何桁も流れやすくできる。氷の熱起電力は異常ともいえるくらい大きいことから、仮に、想像を絶する太さの氷柱を用いれば、氷から電気を取り出すことも可能かも知れない。しかし、氷の電氣的性質に関心が持たれる最大の理由は、他にある。かすかな電気の流れを調べることで、氷内部の原子や分子の振る舞いについて、ミクロの領域での貴重な情報が得られること、その他に UHF（極超短波）、マイクロ波など電気通信に関係していること、電波による氷厚計測、電波による氷床の内部構造探索、リモートセンシングに関係していることなどがあげられる。

水分子は電気双極子を持ち、氷は絶縁体に近いことから、氷は誘電体となる（一方、金属は誘電体になりえない）。氷に交流電場を与えると、双極子である水分子が電場の作用を受けて回転する。周波数を高めていけば、分子の回転が追従できる領域と追従できない領域が現れる。このような、氷の誘電的性質を調べることにより、氷を構成する分子の挙動についての情報が得られる。

クーロン(1736-1806)は真空中あるいは空気中におかれた二個の小さい帯電体（間隔 r 、質量 m ）の間に働く力 F は両者の電気量(e_1 , e_2) の積に比例し、二つの間隔 r の 2 乗(r^2) に逆比例するというクーロンの法則を見い出した（図 2.31）。これは真空中や空気中を電気作用が伝わることを示すものである。同じように電気作用は、水や灯油のような液体やパラフィンや氷のような固体を介しても伝わる（氷の中を電波は通過できるけれども、金属の中を電波は通れない）。水分子は電気双極子で近似される。誘電体の説明では、多くの著書に電極の間の氷の電気双極子が全て揃った図で示されることが多い、それが氷の電氣的性質を学ぶ者を困惑させる。まず、なぜ全分子の双極子が（一つ残らず）電場の方向に揃うのか疑問を抱く。全部揃っているのだとしたら、電場の強弱によって氷の端に現れる電荷の多少がどのように関係づけられるのか読者には不明になる。従来の説明では、誘電率がどうのような方法で測定されるのか示されないのも、電氣的性質を理解する上で妨げになっていたと思う。

コラム 金属 と 絶 縁 体	
<p>金属では自由電子の雲の中に原子や分子が埋まっいて、電場(電位差)を加えると、この自由電子が電位の高い方に移動する。温度が高くなると原子の熱振動が大きくなるから、自由電子の通り道が狭くなり、電気抵抗が増大する。</p> <p>一方、絶縁体は通常は自由電子を含まないから、電気は流れない。</p> <p>金属と絶縁体の中間に存在するのが半導体である。半導体では自由電子が電気を運ぶ n 型半導体と電子の欠如した空孔が移動することで電気の移動を生じさせる p 型を半導体がある。氷は n 型にも p 型にも属さない半導体である。</p>	

ラジオ電波やテレビ電波に対する降雪の影響、電話などの無線通信回線に利用されるマイクロ波と降雪、雲や雨の観測に使われるレーダ用電波、氷河・氷床などの深さや内部構造の調査に使われるアイスレーダーなどが降雪、積雪、氷河、氷床などに関係を持つ。リモートセンシングによる雪氷計測は新しい知見を提供し、雪氷学に重要な位置を占めるまでに発展した。電波の反射や透過は氷の電気

的性質と密接な関係がある。電波は氷床の底面つまり岩盤の表面から反射するだけでなく、氷床内部の層構造からの反射もあり、氷床の内部構造の探索にも利用されている。氷の電気伝導は H_3O^+ イオン、 OH^- イオン、不純物によって行われる。氷の中では電子（自由電子）が移動して電気を運ぶという過程は存在しないし、不純物原子の移動もない。不純物は氷分子にイオン欠陥を発生させることで、電気伝導に加わる。多くの著書には D, L 欠陥も電気伝導に寄与すると記述されている。しかし、電氣的に中性な分子の回転によって、D, L 欠陥の形成と移動が行われるのだから、配向欠陥は電荷の移動に関係がないと思う。このような疑問点も従来の氷の電氣的性質の理解を難しくしている位置一因と思う。

今日、冷凍食品は大型冷凍庫での保存から家庭用冷凍庫まで普及し、冷凍食品の流れを維持するワールドチェーンが確立している。そこでは大型冷凍体の解凍が課題になっており、電子レンジの技術や電流を流して溶かす方法が探求されている。肉や魚などの生体の殆どは水分であり、氷が絶縁体だとすれば、氷に電気を通して解凍することは出来ないはずであるが、実際にはこの電子加熱による急速解凍が注目されている。

氷の中を流れる電流を測定しようとして図 7.2 のように氷の両端を金属板ではさみ直流電圧を加え、電流計に流れる電流の強さを読む。このとき電流は時間とともに減少して一定値を示さない。初期にはこのことが氷の電氣的性質測定上の困難になっていた。それは電極部に水素ガスが発生し電流の流れを妨げることに原因があった。エネルギーの枯渇が現実の問題になりつつある現在、この氷の困難が逆に、氷の電気分解による水素エネルギーの生産にもなりうるわけで、実用面から注目される。

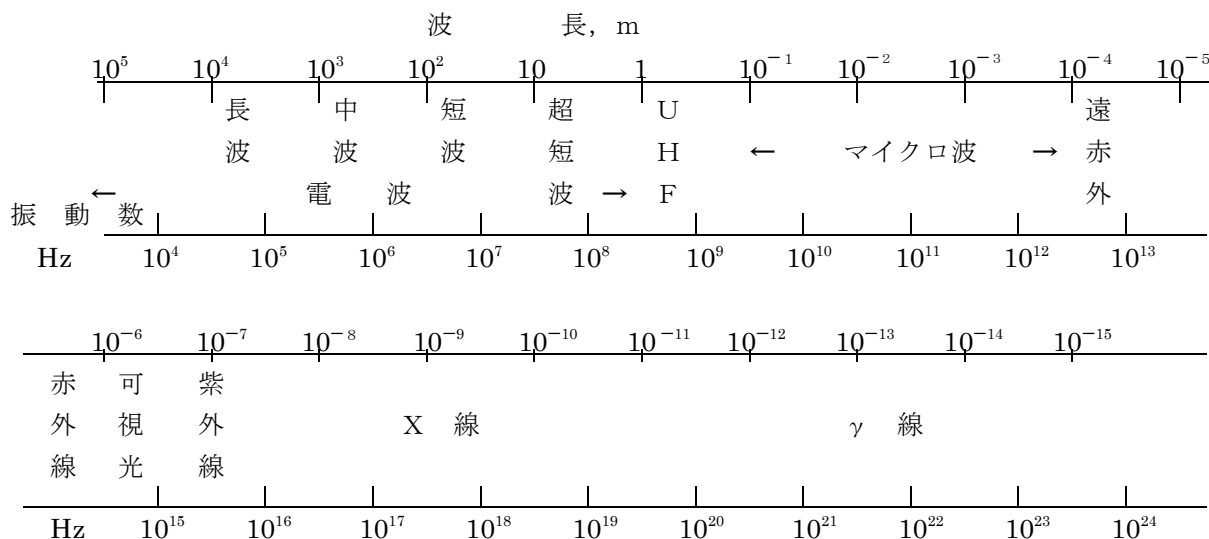


図 7.1 電磁波の分類

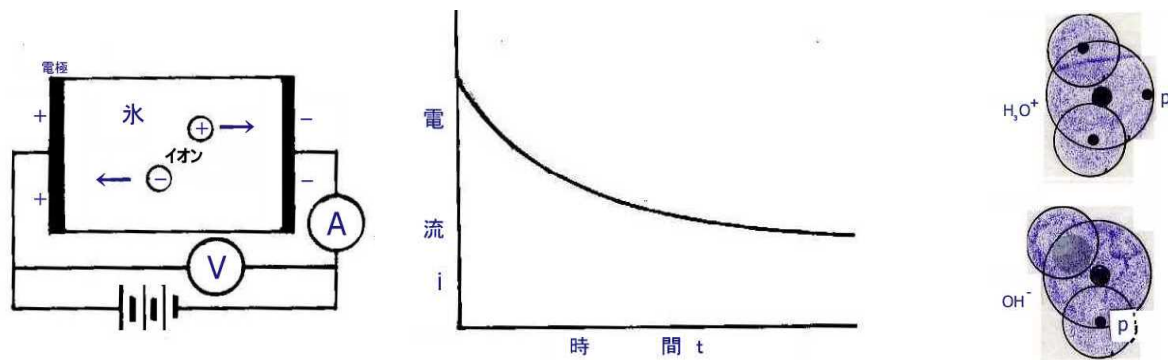


図 7.2 氷を流れる電流の測定

氷の中の電気伝導は電子の移動によるのではなく、主として水素原子核の移動によって発生するのである。水素原子核が電極の陰極側に到達したところで、はじめて電極から電子を受け取る。このとき電極と氷との界面で水素原子（水素ガス）が分離する（図 7.6）。

水素原子が電極面に蓄積すると、後続する電気（イオン）の流れが抑制され電流が減少するため氷の電気伝導を正確に測れない難点があった。この電気伝導度測定上の問題は水素吸蔵金属として知られるパラジウム電極の採用や電極面に接する氷の部分を HF 含有氷に変えることによって解決された。

7.1 氷の比抵抗（体積抵抗率） ρ

電流の流れに対する抵抗は物質によって異なるほかに、断面積が小さいほど、また線が長いほど電気抵抗は大きくなる。電気抵抗 R は実用的ではあるが、その値は物質の形状によって異なるから、物質間の絶対的な電流の流れにくさを比較するのには適当でない。そこで、物質の単位長さ（ $l = 1\text{m}$ ）、単位断面積（ $A = 1\text{m}^2$ ）当たりの抵抗を比抵抗 ρ （ $\text{m}/\text{S} = \Omega \cdot \text{m}$ ）（または体積抵抗率）として定義する。抵抗 R （ S^{-1} ）と ρ の関係は

$$R = \rho l / A \quad (7.1)$$

として表される。

オームの法則 $V = IR$ （ V は電圧）が氷の電気伝導にも当てはまると考えると、比抵抗 ρ の大きいものほど抵抗 R が大きく、電流 I は流れにくい。水や氷から不純物が除去されるにつれ比抵抗は増大するから、比抵抗の値は水や氷の純度の目安としてよく使われる。

比抵抗 ρ は温度 T に対して、

$$\rho = \rho_i \exp(E/kT) \quad (7.2)$$

の関係がある。

比抵抗 ρ は電流の流れ難さを示すが $1/\rho = \sigma$ は電流の流れ易さを示すので、 σ を導電率（単位は S/m ）という。

表 7.1 比抵抗（抵抗率） 10^{-8} m/S ，導電率 S/m

物質	比抵抗	物質	比抵抗	導電率
銀	1.62	アルメル	33	3×10^6
銅	1.72	コンスタンタン	50	2×10^6
金	2.4	ニクロム	110	10^6
アルミ	2.75	氷河氷 0°C	$> 10^7 \text{ m/S}$	10^{-7}
鉄	10	- 10°C	10^5 m/S	10^{-5}

氷の比抵抗は $10^5 \sim 10^7 \text{ m/S}$ 程度である。金属の中でも比抵抗が大きく、電熱線として用いられるニクロム（Ni と Cr の合金）に比べても氷の比抵抗は $10^{11} \sim 10^{13}$ 倍も大きい。太さ 1mm 、長さ 0.1m のニクロム線の抵抗は 0.1S^{-1} で両端に 1V の電圧を加えれば 0.1A の電流が流れる。（銅とニクロムの比抵抗の違いは何に起因するのだろうか？両者の自由電子密度の違いによるのだろうか、それとも電子の移動速度の違いに起因するのだろうか。原子は本来は電的に中性であるが、最外核電子を自由電子として失っているため原子は正の電荷をもち、電子は負の電荷をもつ。銅やニクロムの線に電界が加えられれば電子は電界と逆方向に動く。このとき電子は電的に原子に引かれ衝突して運動エネルギーの一部を原子に与える。そのため原子は加熱される。衝突が激しいほど原子の加熱は大きく、ニクロム線はこの激しい衝突によって高温つまり発熱体となる。銅線の自由電子密度は大きいはずであるが、原子との衝突が弱いために小さな発熱で自由電子の移動を可能にしている。電界が加わってもそれぞれの金属の自由電子密度は変わらないから、自由電子の移動速度が電界に比例している。）純氷（ -10°C ）の場合、氷の太さ 10mm 、長さ 10mm としても抵抗値は 10^7S^{-1} であるから、両端に 10V の電位差を加えても、流れる電流は $1 \mu\text{A}$ に過ぎない。 1A は毎秒 1C （クーロン）の割合での電荷の流れであるから、 $1\mu\text{A}$ は毎秒 10^{-6} クーロンの電荷の流れに相当する。電子の電荷 e は -1.6×10^{-19} クーロンであるから、 $1\mu\text{A}$ は毎秒 6×10^{12} 個の電子相当の電荷の移動を意味する。氷

10^3 mm^3 中のイオン欠陥の数は 10^{11} 程度であるから、1/100 秒程度でイオン欠陥が更新されていることになる。氷にオームの法則を当てはめると、氷を流れる電流 I は加える電圧 V に比例するのだから、氷内のイオン欠陥の密度が変わらないとすると、イオンの移動速度が電圧 V (電界の強さ E) に比例する。氷に加える電圧と流れる電流の関係は電圧の低い領域では比例するのだろうが、氷内部のイオン ($\text{OH}_3^+, \text{OH}^-$) は移動して電極に達すれば消失するのだから、氷内部に常に新たなイオンの形成がなければ持続した電流は流れない。またイオンの形成が間に合わなくなるような高い電界が加えられれば、電流は飽和 (一定値) に達するであろう。そのような電界が存在するのだろうか、存在するとすればどの程度の値なのだろうか。従来の教科書や啓蒙書はこのようないくつもの疑問に答えていないように思われる。

7.2 氷の直流電気伝導の機構

氷は実用的な意味では絶縁体であり、電流は流れないとみなされる。しかし、高精度の検出器を用いれば氷を流れる電流を検出できるであろう。

氷は、金属や半導体である ゲルマニウム Ge, シリコン Si, アンチモン Sb, ガリウム Ga などと異なり、自由電子を持たないから、氷の中をどのような機構で電気が流れるのか、また電極のところでどのような機構で電荷の授受が行われるのかにも興味が持たれる。

一見、実用的には無意味と思われる氷の電気伝導は、しかし、以下に述べるように氷の分子、原子レベルでの構造解明に重要な手掛を与えることになる。

氷が欠陥のない完全な結晶でバナル・ファウラーの規則を完璧に満たしているのなら、氷は絶縁体になる。しかし、純水の電気伝導がヒドロニウムイオン H_3O^+ や水酸イオン OH^- の存在に依存しているように、氷の中にも H_3O^+ イオン、 OH^- イオンが存在するとすれば、電荷が移動し、電気が流れることになる。

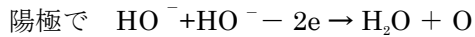
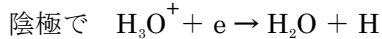
しかし、氷の直流電気伝導について説明しようとして文献を調査していくと、大きな困難に突き当たる。これまでの教科書は筆者のようなこの分野に疎い者には誠にわかりにくい。読みはじめると、疑問が先立って前に進めない。その原因を探ると、氷の電気伝導に関する最も基本的なところを飛び越して、いきなり氷の内部の電気伝導のメカニズムからはじめているところに原因があることに気づいた。

具体的な疑問は、氷の電気抵抗 (比抵抗, 電気伝導度) は加える電圧に対してどのような特性をもつのか? 温度を変えると電気抵抗はどう変わるのか? 氷の中を流れる電気はどのように決定されたのか? H_3O^+ や HO^- イオンが電気を運ぶとしても、それらイオンは氷の中でどの程度の濃度をもち、その濃度の温度依存性はどのようにになっているのか? 各イオンの移動度はどのように決定されたのか? そして移動度の温度依存性、電位勾配 (電界) への依存性はどうか? 移動によって失われたイオンは氷の内部でどれくらいの時間で回復するのかなど、初歩的な疑問が堰を切ったように湧き出てくる。さらに、氷の内部をイオンが移動したとしても、最終的に電極に到達したとき電極と電荷の授受がどのように行われるのか? についても疑問が残る。イオンは氷の中を移動できても、電極板や導線の中にへ移動できないからである。電気的性質の研究者はわが国にもまた国際的にも多いにもかかわらず、なぜ電気的性質の説明がこうも不親切になったのだろうか。

(1) 電極の問題

初期の氷の電気伝導の測定では再現性の高い結果が得られなかった。測定値は実験毎に異なり、電流の向きを変えても値が異なっていたことが記録されている。再現性の高い結果を得るために Au (金), Pt (プラチナ) のような貴金属電極の採用も試みられた。氷の電気伝導で再現性が乏しいのはなぜなのだろうか。氷の中に自由電子はないのだから、 H_3O^+ , HO^- イオンが電気を運ぶ。イオンが電極板に達したとき電子の授受を行って電気の流れを作るが、 H_3O , HO 分子は存在できないだろうから、イ

オンの形で存在し、電子の授受によって、



の変化が起こると仮定すれば、 H_3O^+ 、 HO^- という中性分子を考えなくて良いことになる。その結果、陰極では電極から電子を受け取り、水素原子（ガス）が発生する。陽極では電極へ電子を渡し、水分子と酸素に変わる。陰極から水素（ガス）と陽極から酸素（ガス）が発生する。いずれにしても電極には中性ガスが発生し、電気の流れを妨げることになる。もう一つ電気の流れを変化させる原因として考えられるのは、氷の内部での H_3O^+ 、 HO^- イオンの発生頻度である。イオンが一挙に流れれば、氷の中の電荷そのものが減少するのだから、氷を流れる電流は少なくならざるを得ない。それを補うのが、氷分子の熱振動による H_3O^+ 、 HO^- イオンの生成である。氷の焼結の項で述べたのと同様に、拡散によってイオンが流出しすぎて、イオンが不足すると、その温度に対応する濃度まで各イオンが分子の熱振動によって自動的に生成されると考えられる。

このような電極部での水素ガスの発生、あるいは酸素ガスの発生という問題があるために研究の初期には再現性の高いデータが得られなかったと考えられる。

（21世紀には水素エネルギー社会の実現が目指される。この氷の電気測定の問題点が、翻って、水素ガスを得る解決策につながるかもしれない。）

氷と金属板との密着性も問題である。氷は電気伝導率が小さいから真の接触面（密着面）が減少すれば、流れる電流も減少するであろう。氷は金属に比べ熱膨張係数が桁違いに大きい。この点も温

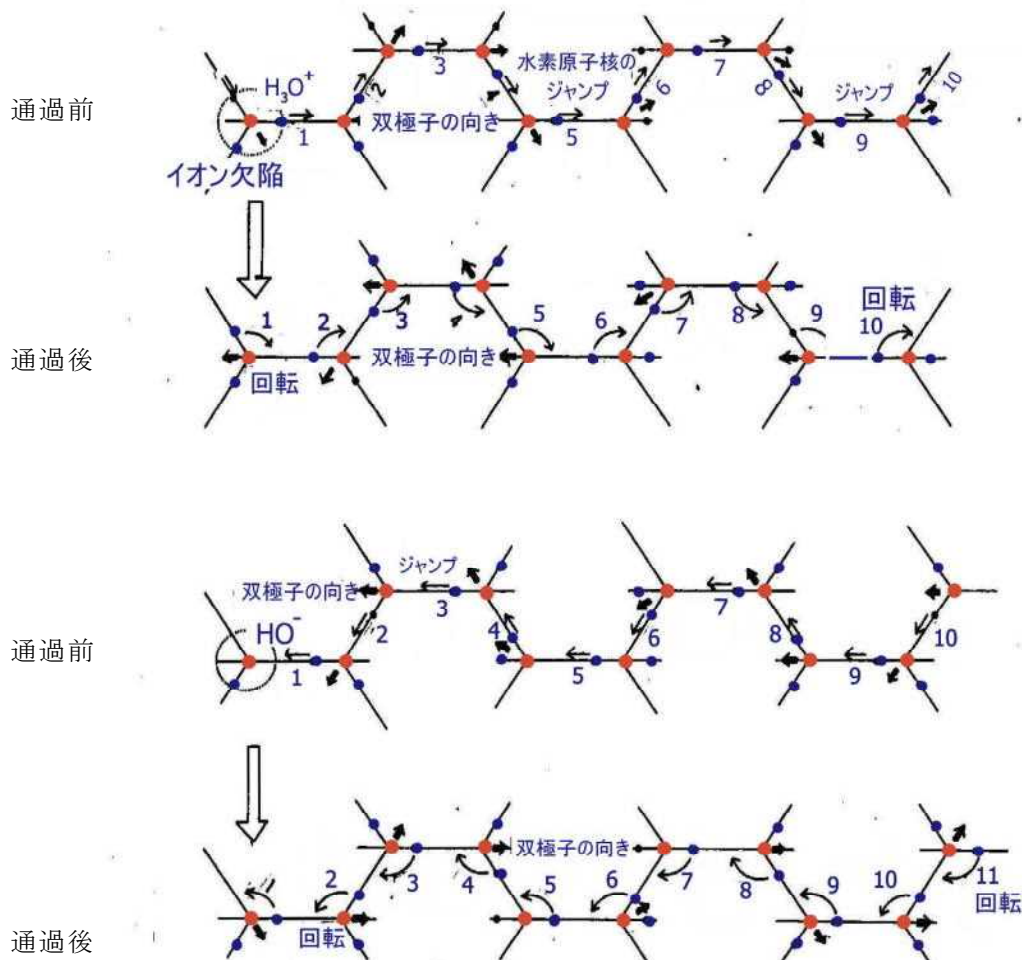


図 7.3 イオン欠陥の移動と D, L 欠陥の移動

度を変えていったとき、接触面に熱応力を生じ、その結果として真の接触面積を減少させ、正確な測定を阻む原因になるであろう。氷の電気伝導の信頼できる値を得るためには、これらの問題点を解決する測定法が必要であった。

氷に直接金を溶着したり、水素吸蔵金属として知られる多孔質パラジウムを電極に使うとか、HF含有氷でサンドイッチする工夫が行われるようになり、再現性のある結果が得られるようになった。

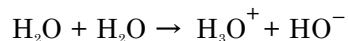
水素吸蔵金属として知られるパラジウム電極は陰極で H_3O^+ が分解する水素ガスを吸着し、陽極では HO^- にあらかじめ吸蔵している水素ガスを与えて H_2O に戻せば、連続したイオンの流れを可能にする。

氷内部のイオンの濃度は $\exp(-E/kT)$ で減少するから、温度 T の低下と共に電気伝導率（導電率）が減少する。

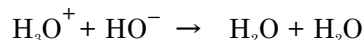
(2) 氷内部の電荷移動

O—O 結合線上には水素原子の取りうる位置が二カ所あることは水素結合の特徴としてすでに学んだ。この二カ所の間の移動に対するポテンシャルの壁は非常に低く、水素原子は大きな確率で左右の位置に移動できる。移動の際には水素原子の形で陽子と電子が対になって移動するのではなく、電子を酸素原子に残し、水素原子核だけが移動する。つまり、O—O 結合線上の一個の水素原子核の移動によって H_3O^+ 、 HO^- イオン対が形成される。

イオンは結合線上のどの経路でも移動できるわけではなく、移動できる経路は制限されている。そして、図 7.3 からわかるように一度通過した経路を継続して通過することは出来ない。しかし、各水分子は熱振動しているから、図の配置に永続性はなく、刻々と変化するものである。



ひとたび H_3O^+ 、 HO^- イオンが形成されれば、これらはそれぞれ独立に氷の内部を拡散し、一方、反対イオンが会合すれば一対のイオンが消滅して普通の水分子に戻る。



氷の内部では、 H_3O^+ 、 HO^- イオン対の発生と消滅が行われており、温度が高いほどイオン濃度は大きく、各温度毎にそれぞれ安定した濃度がある。

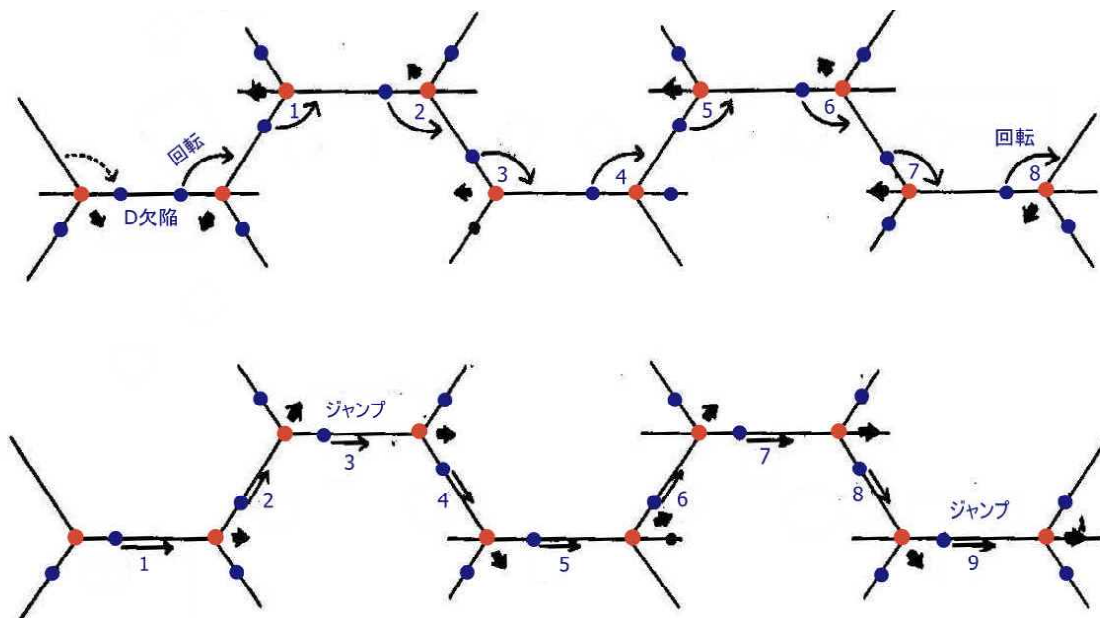


図 7.4 D 欠陥の移動と修復

D 欠陥の位置は分子の回転により 1, 2, …, 8, 9 と移動していく、D 欠陥の移動経路に沿ってプロトンジャンプが通過することで配置が修復される。太く短い矢印は双極子の向きを示す。I では左向き、II では右向きに変わっている。

各イオンの移動は水素結合線上の水素原子核の移動によって行われる。 H_3O^+ は水素原子核が隣接する水素原子に移動することで H_3O^+ イオンの移動を引き起こし、 HO^- は隣接する分子から水素原子核を奪って通常の水分子に戻り、水素原子核を与えた分子に HO^- の位置が移動する。これが氷の中のイオン（電気）の移動である。

ほかに、氷では一個の水分子の回転（プロトンジャンプ）によって一対の D 欠陥と L 欠陥が作られる。D 欠陥は分子の回転によって移動し、L 欠陥の移動も分子の回転による。しかし、D, L 欠陥の移動は電荷の移動を伴わない。結局、電気の流れはバナー・ファウラーの規則を破る分子がごく僅か実在していることを示唆することになる。

分子回転による D 欠陥の移動では水素原子核の周りを回っていた電子も一緒に移動する。同様に L 欠陥の移動では陽子（水素原子核）と電子が対になって移動（回転）する。D, L 欠陥の移動は水分子の回転によって生じ、電荷の移動を伴わない。

一方、イオンの移動は O - O 結合線上でのプロトンジャンプによって行われる。この場合、水素原子は電子を残して原子核（プラス電荷）だけが移動する。水素原子核が移動していった先の分子は H_3O^+ となり、残った分子は HO^- となる。プロトンジャンプが将棋倒しのように進むことによって、イオンの位置が移動していく。 H_3O^+ からもう一方の H_2O への水素原子核（ H^+ ）の移動は H_2O から HO^- への水素原子核の移動よりはるかに容易である。なぜなら、 H_3O^+ から水素原子核を一個追い出すのに要するエネルギーは H_2O を HO^- と H^+ に分解するのに要するエネルギーより遙かに小さいからである。

図 7.3 の配置への疑問

図 7.3 の図は多くの著書に図示されている「氷の電気伝導を説明する図」である。しかし、双極子（図の太く短い矢印）の向きが H_3O^+ イオンの通過前では全て右向きであることに疑問を抱く読者は少なくないと思う。左端+の電極から右端-の電極までイオンの通路に沿って全ての分子が右向きに揃っているというのは不自然である。イオンが通過した後では分子の向きが左向きに変わっている。このような都合の良い配置が氷の中に存在するとはそもそも考え難い。しかし、図のような配置がなければイオンが右の電極に到達できないのも事実である。ではこの矛盾はどのように説明されるのか？この矛盾に対する説明が従来の教科書には見あたらないように思う。

筆者はある瞬間のプロトンの配置をみれば、図のような配置がごく一部で、それも飛び飛びに存在しているに過ぎないと思う。イオンは都合の良い所まで移動し、そこで一時停止する。停止中に進むべき方向の水分子が熱振動によって、分子の方向が偶然都合の良い方向に変わったとき、また前進する。このように、プロトンジャンプは前進と停滞を繰り返して、負の電極側へ移動していくと考えるべきであろう。

イオンが通過後、その配置が図 7.3 のように固定されているとすれば、同じ経路を同種のイオンは前進できない。通過後の図では再度、同じ経路を同じ種類の H_3O^+ イオンが通過するために図の矢印の方向へ分子の回転（D欠陥）が次々と進んでいかなければならない。これが多くの著書に説明されていることである。この場合、分子の方向は固定されて変動しないと仮定されている。ここでも、実際には、通過前の場合と同様、分子は熱振動によって頻繁に向きを変えている。したがって、通過後のような H_3O^+ イオンの通過路をD欠陥が通過することで、初めてイオン欠陥が通過できる経路に修復されるという説明には無理がある。D欠陥の通過はイオンが再度、同じ経路を通過できる配置に戻すが、単なる説明のための図であって、実際の水分子は熱振動によって頻繁に向きを変えるのだから、通過後を固定的に考えなくても、分子の熱振動によって次から次とプロトンジャンプが進行すると考えるのが自然であろう。

有効電荷を e （クーロン）、単位体積中の電荷の個数を $n(\text{m}^{-3})$ 、単位の電位差を与えたときの電荷の移動速度つまり移動度(Mobility)を $\mu(\text{m/s})/(\text{V/m}) [= (\text{m}^2/\text{sV})]$ とすると、各欠陥(H_3O^+ , OH^-)による電気伝導度 σ は

$$\sigma_+ = e_+ n_+ \mu^+ \quad \sigma_- = e_- n_- \mu^- \quad (7.3)$$

で表される。（氷試料に加える電場の強さを E 、氷試料を流れる電流を i とすると、 $i = \sigma E$ であり、電気伝導度 σ は比抵抗 ρ の逆数、 $\sigma = 1/\rho$ に等しい。） H_3O^+ はプラスの電荷を運び、 OH^- は負電荷

を運ぶから、

$$e_+ = e^+ \quad e_- = e^- \quad (7.4)$$

$$\sigma_0 = \sigma_+ + \sigma_- \quad (7.5)$$

D と L 欠陥, H_3O^+ と OH^- イオンはそれぞれ対で発生し, D, L 欠陥はイオン欠陥より多い,

$$n_D = n_L > n_+ \approx n_- \quad (7.6)$$

一方, H_3O^+ の移動度 μ^+ は OH^- の移動度 μ^- より 10 ~ 100 倍大きいから, (隣接する分子が正常な H_2O 分子から水素原子核を奪うのにくらべ, 隣接する分子が H_3O^+ から水素原子核を奪う方が遙かに容易である。)

$$\sigma_0 = \sigma_+ + \sigma_- = \sigma_+ \quad (7.7)$$

となる。

電気伝導度 σ (S/m) は比抵抗 ρ (m/S) の逆数で, -10°C の純氷の値は $\sigma_0 = 10^{-5}\text{S/m}$ ($=0.1\text{ }\mu\text{S/cm}$) である。

電気伝導度の温度依存性は E_0 を活性化エネルギーとして

$$\sigma_0 = \sigma_0' \exp(-E_0/kT) \quad (7.8)$$

から決定され,

$$\sigma_0' = 0.3 \sim 5.0 \text{ S/m}, \quad E_0 = 0.325\text{eV} \quad (7.9)$$

となる。

E_0 はイオン欠陥の形成エネルギーの半分の値に等しい。

イオン欠陥の移動のエネルギーはほとんど 0 に等しい。

(3) 不純物の混入による L 欠陥, D 欠陥, イオン欠陥の生成

微量の HF を含んだ水を凍らせると, 氷の格子の一部が HF に置換した氷ができる。このとき, HF は氷の分子と置換して格子に入る。F は 1 価, O は 2 価だから, 図 7.5 のように HF 分子 1 個の置換により, 1 個の L 欠陥を作る。HF 分子の H が電子を残して原子核の移動 (プロトンジャンプ) によって, F^- (イオン) と H_3O^+ (イオン欠陥) を 1 個作る。つまり, 一個の HF 分子が氷の格子に入ることにより, 1 個の L 欠陥と, H_3O^+ のイオン欠陥を作る。同様に, 氷の格子が NH_3 分子で置換すれば, 一個の D 欠陥を作る。このときも, 水素結合線上の一個のプロトンジャンプによって, NH_4^+ (イオン) と OH^- (イオン欠陥) を作る。D 欠陥が結合線上を移動して L 欠陥と合体すれば, 一対の D, L 欠陥が消滅する。

氷の電気伝導がイオン欠陥によって行われるとしても, それらの欠陥が電極に到達してしまえば,

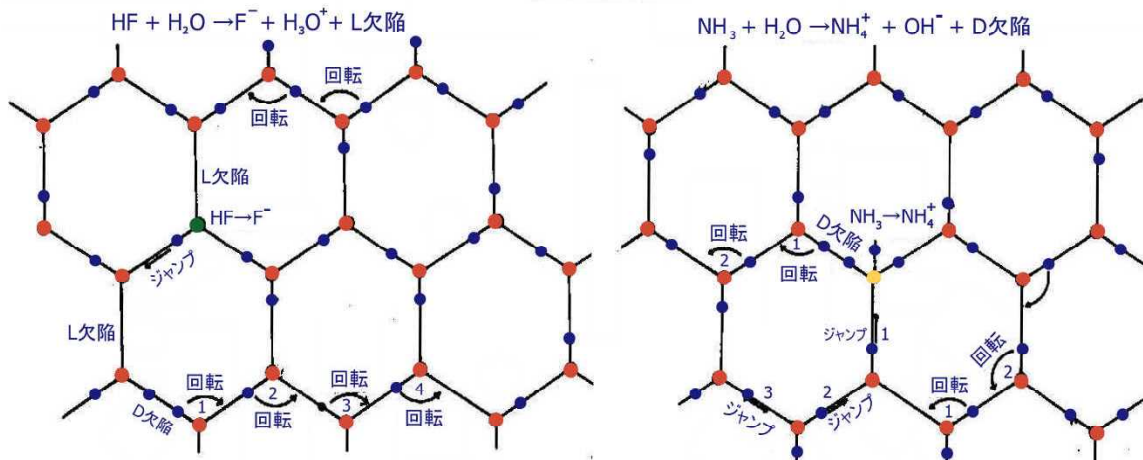
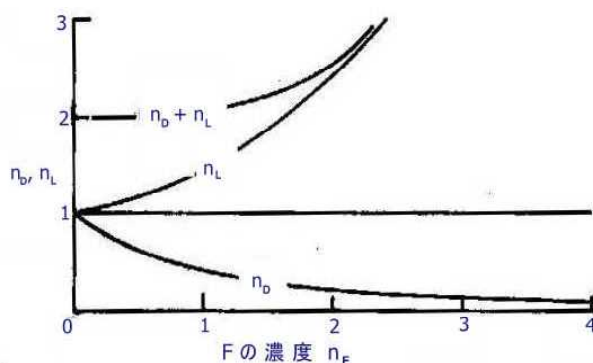


図 7.5 HF, NH_3 の混入 (置換型) による欠陥の形成

図 7.6 F の濃度による n_L, n_D 濃度の変化

それ以上の電流が流れ得ないのではなかろうか？という疑問と導線の中は電子が移動するのだから、陽子や陽イオンが電極に到達したときどのようにして電子の流れにつながるのかという疑問も生ずるであろう。電流が継続して流れるのが実測されるという事実は、氷の中を欠陥が移動するとその不足を補う新たな欠陥が生成されていることを意味する。欠陥の移動速度は電位勾配に比例する。ところが電位勾配を大きくしていったところ、ある電位勾配以上では流れる電流が一定となってしまったのである。この電流の飽和は何を意味するのだろうか。

もし、氷の内部で新しく作られるイオン欠陥の生成速度に限界があるとすれば、生成速度以上の電荷は移動できないのだから、それは電流の飽和として検出されるであろう。このようにして、電流運搬の主役であるイオン欠陥の生成速度が決定された。温度を変えて同様の測定を繰り返すと、低温ほど飽和電流が小さくなったことから、イオン欠陥形成の活性化エネルギーも決定された。

次に電極部での電荷の授受を考えよう。陰極側では H_3O^+ は電極から電子を一個受け取って H_3O になる。陽極側では OH^- は電極に電子を一個渡して OH となる。陰極側で H_3O から H が分離（気化）すれば気体の水素が発生する。氷中の電気の流れは電子やイオンが電極から電極へ移動するのではなく、氷が電池のような役割を果たして、氷の中で発生した欠陥やイオンが両電極へ将棋倒しのように移動することによって電気の流れを生じていることがわかる。

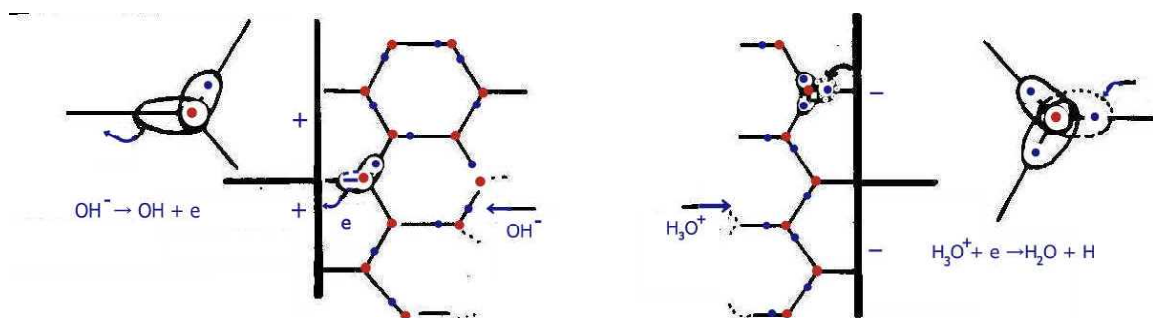


図 7.7 電極部での電荷の授受

水素原子核である陽子 P（プロトン）は電子より 1836 倍も質量が大きいため、動きにくいはずであるが、氷結晶には水素結合という軌道の網が立体的に敷かれているから、陽子はプロトンジャンプによって容易に動くことができる。

氷試料を流れる電流の測定において、試料の厚さ d を変えながら電流 i を測定すると、図 7.7 のように試料を流れる電流は試料が薄くなるにつれ直線的に増大する。この直線を厚さ $d = 0$ まで外挿した値は、氷表面だけを流れる電流によるもの、つまり、表面電気伝導を与える。 Bullmer & Riehl

によると氷の体積伝導の活性化エネルギーは 0.37eV 、氷の表面伝導の活性化エネルギーは 1.31eV で、融点に近づくにつれ表面伝導が支配的になる。Jaccard は $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ で表面電気伝導度の値として $10^{-10}\text{ }\Omega^{-1}$ を得ている。

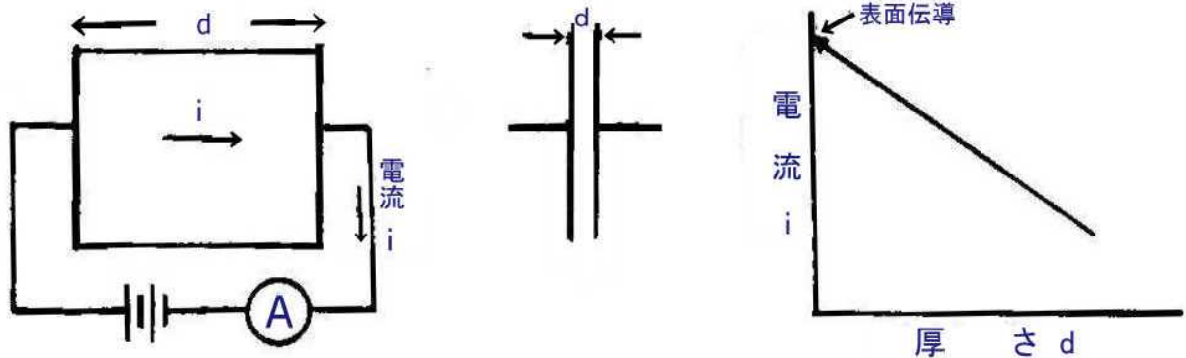


図 7.8 氷試料の厚さと電流

表面電気伝導度の大小は氷の表面層の汚染度の指標ともなることから、南極氷床やグリーンランド氷床のボーリングコアについて水平方向の表面電導度が調べられた。火山灰を含んだ層の電導度は高く、氷河時代の層でも電導度が高かった。深層ボーリングコアの氷の透明度が深さによって変化した。透明なところの電導度は小さく、クラウディバンド(Cloudy band)と呼ばれるかすかに濁っている部分の電導度が高かった。

この表面電導度測定の意味はともかくとして、コアの層構造の特性を知る有力な手段となっている。

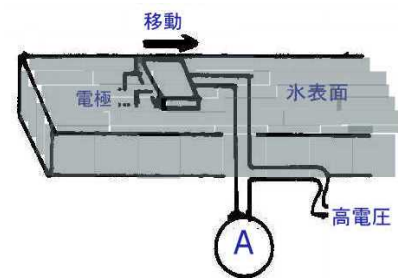


図 7.9 表面電気伝導度の測定

7.3 氷の誘電率

真空中で距離 $r(\text{m})$ 離れた二点におかれた q, q' (クーロン) の電荷に働く力 $F_0 (\text{N})$ は ϵ_0 を真空の誘電率として

$$F_0 = [1/(4 \pi \epsilon_0)](qq'/r^2)$$

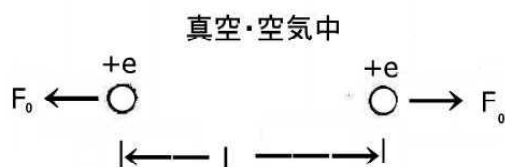
で表される。 ϵ_0 は真空 (空気) の誘電率で、 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}\text{C}^2/(\text{Nm}^2)$, $1/(4 \pi \epsilon_0) = 9 \times 10^9\text{Nm}^2/\text{C}^2$

である。

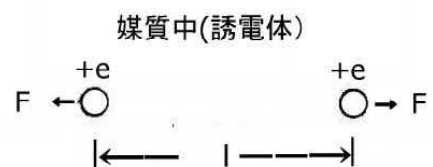
同じ電荷 q, q' を水や氷の内部におくと、その電荷の間に働く力 F は ϵ 分の 1 に減少する。つまり、

$$F = F_0/\epsilon \quad \epsilon = F_0/F \quad (7.12)$$

この ϵ を (比) 誘電率という。



真空・空气中



媒質中(誘電体)

図 7.10 電荷の間に働く力

表 7.6 (比) 誘電率 ϵ

水	80
空気	1.0
石油	2.1
パラフィン	2.1
方解石	8.3
水晶	4.5
磁器	4.6

液体や固体の場合、(比) 誘電率 ϵ と密度 ρ との間に次の

クラジウス・モソッティ (Clausius-Mosotti) の (実験) 法則が成立する。

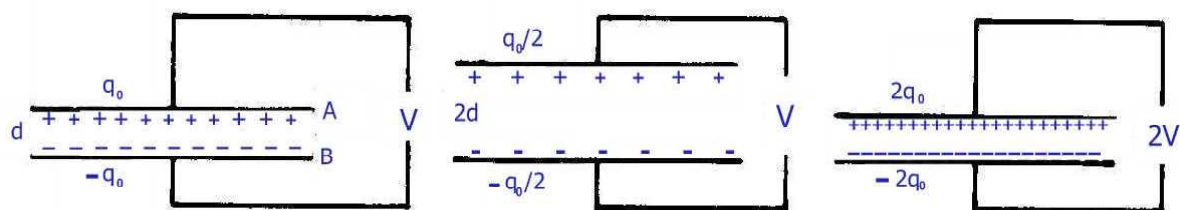
$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) \propto \rho \quad (7.13)$$

水の誘電率が 80 なので、水中では電荷間に働く力が真空中や空气中にある場合の 80 分の 1 に減少することを意味する。NaCl は Na^+ と Cl^- のイオン同士の電氣的引力に基づくイオン結合からできているが、水中では Na^+ と Cl^- の間の電氣的引力が 80 分の 1

に激減する。それが Na^+ と Cl^- を分離し塩が水に溶けていく理由

である。各イオンの回りに水分子が配向し、イオンの電荷を著しく中和する結果、個々のイオン間の電氣的引力が激減する。

図 7.11 のように金属板 AB に電池 (起電力 V) をつなぐと、A の下面には $+q$ の電荷 (電荷密度 σ) が現れ、B の上面には $-q$ の電荷が現れる。金属板に電荷が現れる機構は金属板 A から自由電子

図 7.11 コンデンサー (a) 間隔 d , 起電力 V ; (b) 間隔 $2d$, 起電力 V ; (c) 間隔 d , 起電力 $2V$

コンデンサーの容量 $C = (1/4 \pi \epsilon_0) (S/d)$, $q = CV = (S/4 \pi \epsilon_0) (V/d)$ S は電極の面積, d は電極の間隔

が電池に移動し、電池 B から自由電子が金属板 B に移動することにより、もともとは中性だった金属板の A には $+$ 電荷が、B には $-$ 電荷が帯電することになる。

(注. $+$ 電荷を持っているのは原子核である。導線や金属内では原子核の移動はない。だから $+$ に帯電することを、文字通り $+$ の電荷が加わると解すべきでない。一部の自由電子が金属から失われた状態を $+$ に帯電すると呼んでいる。)

金属板の面積 S , AB 間の距離 d , 金属面の電荷密度 σ を用いて、電荷 q と AB 間の電界の強さ E は

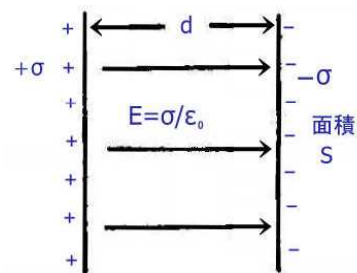
$$q = \sigma S \quad \epsilon_0 E \cdot S = \sigma S \quad \text{つまり} \quad E = \sigma / \epsilon_0$$

$$1/(4 \pi \epsilon_0) = 9 \times 10^9 \text{ F/m} (= \text{Nm}^2/\text{C}^2) \quad (7.14)$$

である。 ϵ_0 は真空の誘電率である。

金属板コンデンサーの容量 (静電容量) を C とすると、

$$C = S/(4 \pi \epsilon_0 d) \quad (7.15)$$

図 7.12 σ , E , S , d

電極間の距離を 2 倍に離すと、金属板に蓄えられる電荷の量は半分に減少する。次に、金属板の間に誘電体 (絶縁体) を挟むと、誘電体表面に誘導される反対符号の電荷のため電極板の電荷が中和される。電位を保つために導線を通して電極板にさらに電荷が供給される。それにより誘電体表面にさらに電荷が誘導され、電極板の電荷も増す。それ以上誘電体表面に誘導電荷が増えなくなったところで金属板の電荷の増大も止まる。このとき電極板に貯えられた電荷密度 σ_s は水の誘電率 κ 相当分だけ増えている ($\kappa \sigma_s$)。 κ を挿入した誘電体の誘電率という。水の誘電率は 100 程度なので、同じ電圧 V を加えても、金属板に現れる電荷と電荷密度は共に κ (約 100) 倍に増大する。誘電体の中では電界の強さ E は誘電体のない場合と変わらない。

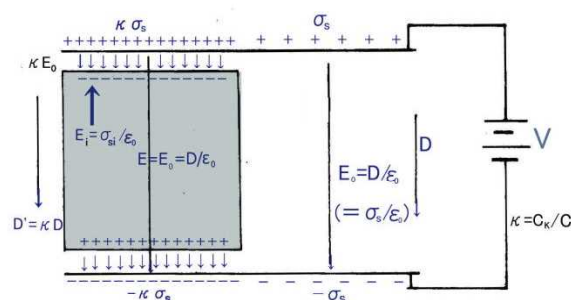


図 7.13 (a) 誘電体内の双極子の配向 (b) 電圧を 2 倍の 2V にしたとき

極板に加える電圧を 2 倍 (2V) に変えると、誘電体内の電界の強さが 2 倍になり、誘電体 (氷) の中で配向する分子の数も 2 倍に増す。その結果、金属板に現れる電荷 q も 2 倍に増大する。

誘電体と双極子

図 7.13(a) の図は誘電体の説明としてよく用いられる。この図は誘電体を挿入したとき、電極に現れる電荷が挿入前より増大する理由を示したもののだが、誘電体内の双極子の向きが全部揃っている。読者はこの図で納得できるであろうか？ 筆者は困惑してきた。まず、電極間に加える電位差を 2 倍に大きくしたとすれば、電極板に現れる電荷も 2 倍になるはずである。図 7.13(a) では双極子はすでに全部揃っており、電荷の増える理由が説明できない。ここでは、「電界が加えられても配向しない双極子が無数に存在する」こと、図はそのうち配向した双極子だけを選んで示したものであることの説明がないために、読者を困惑させ、「電気は難しい」と印象づける一因となったであろう。

真実はこうだ。電位差を 2 倍に増せば、配向する双極子の数も 2 倍に増す。双極子は熱振動しており、電界を加えても、電界の方向を向く (配向する) 双極子の数はごく少数であり、ほとんどの双極子はランダムな方向を向いたままである。また、図に示された双極子も次の瞬間には別の方向を向いており、図に示されていない双極子が電界の方向に配向する。平均すると図に示した程度の双極子が配向していることを示すに過ぎない。

塩化ビニールやアクリル、テフロン of 定規や棒を毛皮やナイロンでこすると、毛皮やナイロンから電子が遊離して定規や棒に渡され、毛皮は正に帯電し、塩化ビニール、アクリル、テフロンは負に帯電する。帯電した電荷の符号は検電器を使って知ることが出来る。

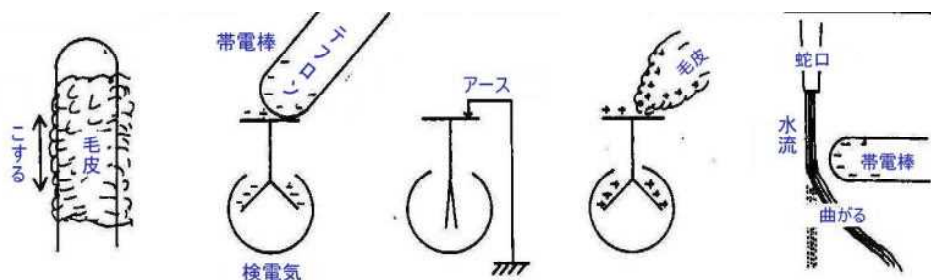


図 7.14 帯電と検電器

図 7.15 のように平行板蓄電器を 9V の電池につなぐ。電位計は 9V を示す。次に電源を切ると、電圧計は相変わらず 9V を示している。この状態で平行板 (極板) の間隔を広げていくと、電圧計の指示は増し、逆に、板を近づけると指示電圧は減少するという意外な結果になる。元の間隔に戻すと 9V に戻る。これはどのように説明されるのだろうか？ 極板上の電荷は変わらないから、極板が離れよう

とまた近づこうとも極板間の電界の強さ $E(=\sigma/\epsilon_0)$ は変わらない。一方、電界の強さ E と極板間の距離 d の積は電圧に等しいから、 $Ed = V$ で示される電圧 V は間隔 d が大きくなれば高く、 d が小さくなれば V は低くなる。

平行板の間に絶縁板を平行板に触れないように差し込むと、電圧が著しく下がる。引き抜くと電圧はもとに戻る。極板上の電荷は変わらないが、挿入板の各面に極板とは反対符号の電荷が誘起される。その結果、挟まれた絶縁体内に逆の電界が誘起され、極板間の実質的な電界が減少する。その結果、極板間の電圧が下がったと解釈される。

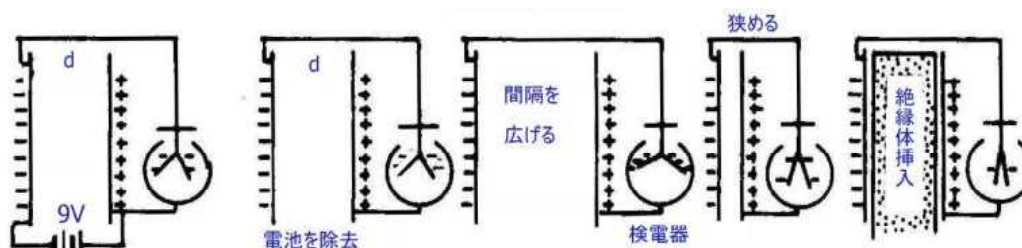


図 7.15 平行板蓄電器 (コンデンサー)

絶縁板内に誘起された電界の強さを D とすると、 D は電気変位であり、 $D = \epsilon E$ の関係がある。

$$D = \epsilon E = \epsilon_0 \kappa E \quad (7.16)$$

ϵ_0 は真空の誘電率、 κ は絶縁板の誘電率である。

7.4 氷の誘電分散 (Dielectric dispersion)

+および-に帯電した二枚の電極板の間に挟まれた物体 (電場に置かれた物体) が両端において反対の電氣的性質を現す (+電極側に-電荷、-電極側に+電荷が現れる) ときこれを分極という。誘電分極には電子雲がわずかに変形する「電子分極」、分子の歪みや分子の回転から生ずる「分子分極」、永久双極子が電場の方向に傾く「配向分極」がある。

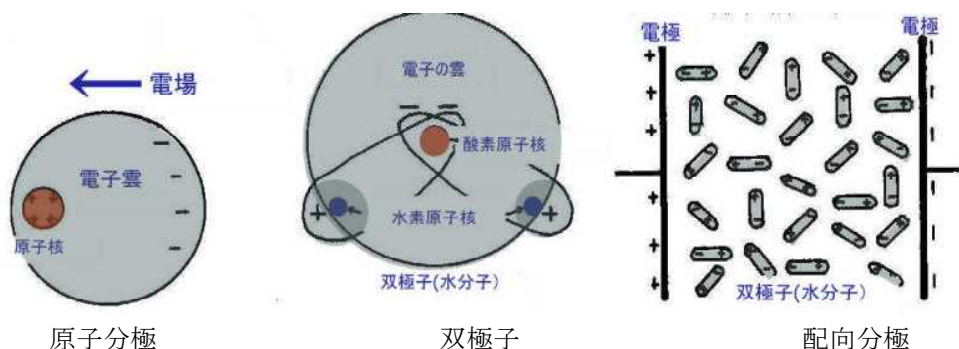


図 7.16 原子分極, 分子分極 (双極子), 配向分極

絞った水道の蛇口から流れ出る細い水流に、帯電させた定規を近づけると、水流が定規の方へ引かれくの字に曲がる。水流は、定規に近い側に反対符号の電荷が誘起 (水分子が配向) され、静電的な引力が働いて、水流が曲がる。なみなみと注いだコップの水面に定規を近づければ、水面の中央が盛り上がる。さらに接近させると水面と定規の間に放電が起こり、水面には波が発生する。これらは水分子の配向によるものであり、氷の場合にも同様の静電的引力を観察できる。

永久電気双極子をもつ分子が電場の方向に向きを変えることを配向といい、配向の結果おこる分極を配向分極という。電子分極は原子をとりまく電子雲が電場の作用で歪み、正電荷と負電荷のそれぞれの重心にずれを生ずることである。同様の歪みは分子にも生ずるので、これを分子分極という。水

や氷の分子は電場 E の作用がなくても分極していて、永久双極子（双極子モーメント μ ）をもっている。個々の分子は分極していても、氷の中の分子がランダムな方向を向いていれば、氷は分極しない。

氷に電場 E を加えると、電場の方向に揃う分子が現れ、氷は分極する。この配向分極 P は加えられる電場の強さに比例し、次の Debye の式が知られている。

$$P = (\mu^2 / 3kT) E \quad (7.17)$$

k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

図 7.17 で誘電率が周波数によって大きく変化する部分を誘電分散という。電場の向きが交互に変

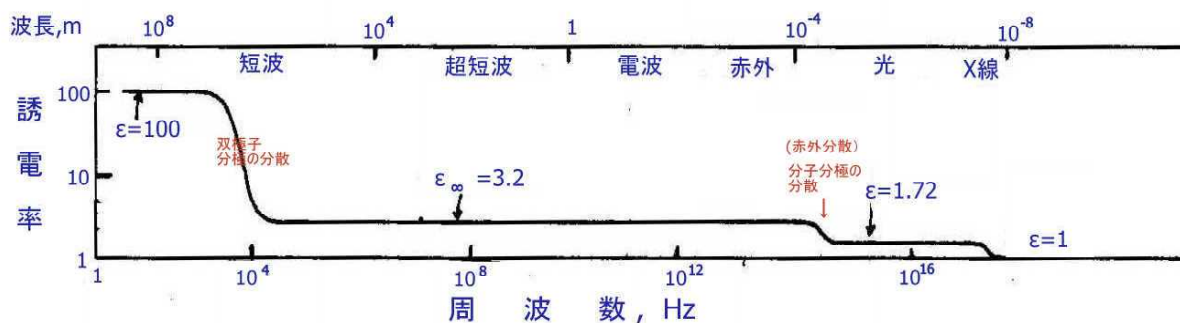


図 7.17 周波数による氷の誘電率の変化

(N.H.Fletcher, The chemical physics of ice, Cambridge Univ. Press, 1970)

わる交流電場を与えると、周波数の小さい領域では電子分極と分子回転による配向分極は周波数に追従する。しかし、周波数が高くなると、10kHz 程度でまず分子の回転が追従に遅れを来すようになり、周波数が増すにつれ、やがて全く追従できなくなる。これは永久双極子として水分子の回転の速さが 1 万分の 1 秒程度であることを推測させる。この 10^4 Hz ($=10 \text{ KHz}$) の分散により、誘電率が静的誘電率の 100 から高周波誘電率 ϵ_∞ の 3.2 へ、30 分の 1 に激減する。この高周波領域では電気伝導度 σ が 1000 倍も増大する。

さらに周波数の高い赤外線領域に入ると、 10^{14} Hz で分子分極が電場の変化に追従できなくなり、誘電（赤外）分散を生ずる。紫外線領域には電子分極が電場の変化に追従できなくなる電子（紫外）分散の領域がある。

7.5 複素誘電率

氷のような誘電体に交流電場（周波数 ω ）が加えられるとき、電子分極や分子分極、配向分極が即座に追従できる周波数領域と追従に遅れを生ずる周波数領域、および全く追従できない周波数領域などが現れる。同様の現象は氷の力学的性質として、マックスウェル要素やフォークト要素に周期的歪みや周期的応力を加えたとき、応力と歪みの関係にも認められた。刺激に対する遅れを表すのに複素歪み、複素応力を用いた。刺激（電場）と反応に時間的遅れを生ずる誘電体にも同様の取り扱いが行われる。

複素誘電率の説明は数学的記述により、抽象的に行われることが多い。教養の物理学では複素誘電率が扱われないことが多いことから、誘電的性質の理解を難しくしている。そんな中でホブbs (P.V.Hobbs) の Ice Physics (氷物理学の大著) が概念的に分かりやすい説明となっているので、ここではホブbsの説明を参考に以下に紹介する。

氷の電気的性質は図 7.18 のようにコンデンサーと抵抗を含んだ電気回路で表現した (Hobbs) (これは氷の力学的性質が四要素模型で示されたのに類似している)。

図 7.18 の模型のインピーダンスを Z とすると

$$1/Z = 1/R_0 + 1/[R_1 + (1/i \omega C_1)] + i \omega C_\infty \quad \text{ただし, } i = (-1)^{1/2} \quad (7.18)$$

となる。

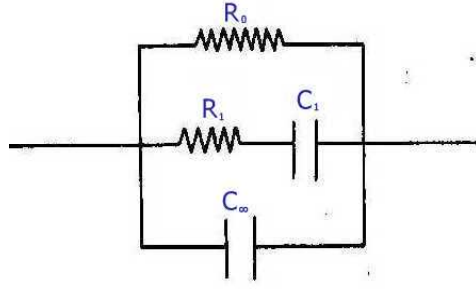


図 7.18 氷の電氣的性質の模型

(2 端子の回路網の端子間電圧 E , 電流 I がそれぞれ複素表示の正弦関数 $E = E_0 \exp i(\omega t + \phi)$, $I = I_0 \exp(i \omega t)$ で表されるとき, その比 $Z = E/I = (E_0/I_0) \exp i \phi = Z_0 \exp i \phi$ をインピーダンスという。 ω は角周波数, ϕ は初期位相である。) 抵抗だけの場合 $Z = R$, コンデンサーだけの場合 $Z = 1/i \omega C$ である。インピーダンスは形式的には直流回路の抵抗と同様に扱うことができる。)

低周波数では直流電気抵抗 R_0 が支配的になる。一方, 高周波では C_∞ が支配的となる。周波数による誘電率の分散を扱うから, R_0 を無視して, 次のように簡単化する。

$$1/Z = 1/[R_1 + (1/i \omega C_1)] + i \omega C_\infty \quad (7.19)$$

電場 E は電圧を V , 厚さを d として, $E = V/d$, 電荷を Q , A を氷ブロックの電極に面する面積, 氷の比誘電率を ϵ とすると, $E = Q/(A \epsilon_0 \epsilon)$ となる。 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$, 電気容量は $C = Q/V = A \epsilon_0 \epsilon / d$ となる。

$$1/Z_C = i \omega C = i \omega A \epsilon_0 \epsilon / d \quad (7.20)$$

である。したがって,

$$i \omega A \epsilon_0 \epsilon / d = 1/[R_1 + (1/i \omega C_1)] + i \omega C_\infty \quad (7.21)$$

となるので, 誘電率 ϵ は

$$\epsilon = (d/A \epsilon_0) [C_1/(1+i \omega \tau) + C_\infty], \quad \text{ただし, } \tau = R_1 C_1 \quad (7.22)$$

τ は誘電緩和時間である。

式(7.22)を実数部と虚数部に分けると,

$$\epsilon = (d/A \epsilon_0) [C_\infty + C_1/(1+\omega^2 \tau^2) - i \omega \tau C_1/(1+\omega^2 \tau^2)] \quad (7.23)$$

ここで,

$$\text{実数部} \quad \epsilon' = (d/A \epsilon_0) [C_\infty + C_1/(1+\omega^2 \tau^2)] \quad (7.24)$$

$$\text{虚数部} \quad \epsilon'' = (d/A \epsilon_0) [\omega \tau C_1/(1+\omega^2 \tau^2)] \quad (7.25)$$

とおくと, (7.23)式は

$$\epsilon = \epsilon' - i \epsilon'' \quad (7.26)$$

と簡単化される。

ϵ' は誘電率, ϵ'' は誘電損失, 虚数部 ϵ'' は変動電場に対する応答の遅れであり, 位相の遅れによる電氣的エネルギー損失を示す。 ϵ' , ϵ'' を $\omega \tau$ に対してプロットしたのが図 7.19 である。 $\partial \epsilon'' / \partial \omega = 0$ とおくと, $\omega \tau = 1$, $\omega = 1/\tau$ が得られるから, $\omega \tau = 1$ のとき ϵ'' は極大となり, その時の周波数は $\omega = 1/\tau = 1/R_1 C_1$ となる。

次に, (7.24), (7.25)式から $\omega \tau$ を消去して, ϵ' と ϵ'' の関係式を導こう。

まず, 両式に $d/(A \epsilon_0)$ が共通に含まれているので, $\epsilon'/(d/A \epsilon_0) = y'$, $\epsilon''/(d/A \epsilon_0) = y''$ と置き換えよう。(7.24)式から

$$C_1/(1+\omega^2 \tau^2) = y' - C_\infty \quad (7.27)$$

となる。この左辺が(7.25)式の右辺に含まれているとに注目して, (7.25)式を二乗すると,

$$y''^2 = (y' - C_{\infty})^2 \omega^2 \tau^2 \quad (7.28)$$

(7.27)式から $\omega^2 \tau^2$ を求めると,

$$\omega^2 \tau^2 = C_1 / (y' - C_{\infty}) - 1 \quad (7.29)$$

となる。

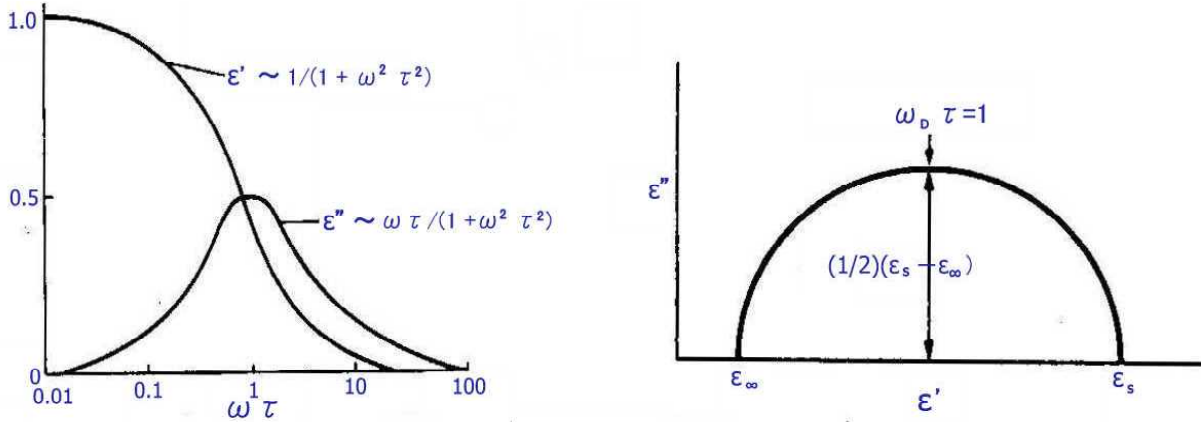


図 7.19 ϵ' , ϵ'' の周波数依存性と Cole-Cole プロット

この $\omega^2 \tau^2$ を (7.28) 式に代入すると

$$\begin{aligned} y''^2 &= (y' - C_{\infty})^2 [C_1 / (y' - C_{\infty}) - 1] = -(y' - C_{\infty}) (y' - C_{\infty} - C_1) \\ &= -[y'^2 - (2C_{\infty} + C_1)y' + C_{\infty}C_1 + C_{\infty}^2] \\ &= -[y' - (2C_{\infty} + C_1)/2]^2 + (C_1/2)^2 \end{aligned} \quad (7.30)$$

再び, ϵ' と ϵ'' の関係式に書き換えて,

$$[\epsilon' - (d/A\epsilon_0)(2C_{\infty} + C_1)/2]^2 + \epsilon''^2 = (dC_1/2A\epsilon_0)^2 \quad (7.31)$$

を得る。

$$\epsilon_s = (d/A\epsilon_0)[C_1 + C_{\infty}] \quad \epsilon_{\infty} = dC_{\infty}/A\epsilon_0$$

とすると, (7.31) 式は次式のようにになる。

$$[\epsilon' - (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})/2]^2 + \epsilon''^2 = [(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})/2]^2 \quad (7.32)$$

(7.31) および (7.32) 式は円の式であり, ϵ' と ϵ'' 図表上に周波数 ω を変えた値をプロットしたものはコルーコルプロット (Cole - Cole Plot) と呼ばれる。

古い「理化学辞典」(岩波書店) の誘電損失の説明項には誘電体(氷) に交流電場 $E_0 \sin \omega t$ (t は時間, ω は周波数) を加えると, 誘電体(氷) に次式の電気変位 D が現れる。

$$D = D_0 \sin(\omega t - \delta) = \epsilon' E_0 \sin \omega t - \epsilon'' E_0 \cos \omega t \quad (1)$$

つまり, 電場より δ だけ位相の遅れを生じ, そのため誘電体内に発熱が生ずる。これを誘電損失といい, δ を損失角, $\epsilon''/\epsilon' = \tan \delta$ は絶縁体の性質を表す重要な数で通常損失の大きさの表示に利用されるという記述がある。

誘電分散の発生するような高周波では交流電場に対する永久双極子(水分子) の反応に遅れが発生する。電場が極大を過ぎて減少に転じてても双極子の配向は増大をつづけてから初めて減少に転ずる。電場が 0 に達しても配向が残っており, 配向が 0 になるのは電場が逆方向に変わってから δ 時間後である。電場の極大から δ 時間だけ遅れて配向の極大に到達する。分散が終わる周波数まで遅れ δ は増大する。

$$D = \epsilon E = D_0 \sin(\omega t - \delta) = D_0 (\sin \omega t \cos \delta - \cos \omega t \sin \delta) \quad (2)$$

なので (1) 式と (2) 式を比べると

$$\epsilon' E_0 = D_0 \cos \delta, \quad \epsilon'' E_0 = D_0 \sin \delta \quad \text{だから} \quad \tan \delta = \sin \delta / \cos \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (3)$$

の関係が導かれる。 ϵ' は誘電率、 ϵ'' は誘電損失である。

氷の 100 程度という高い誘電率を説明するには、永久双極子である水分子のうち 500 万分の 1 程度の

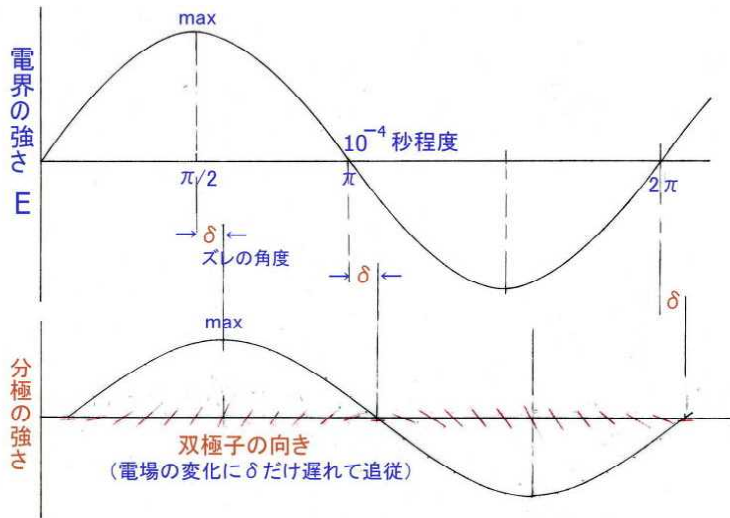


図 7.20 氷が高周波電場にさらされたときの配向の遅れ

電場 E の振動数が 10kHz 程度になると、双極子(水分子)の電場への応答に遅れが現れる。電場の極大と双極子の応答の遅れに角度で δ (損失角)の遅れが生ずる。振動数がもう少し高くなると遅れはさらに増す。

ごく僅かの水分子が電場の方向に配向すれば十分であるということが「特に興味ある物質」(物性物理学講座, 共立出版)の「氷」の章に紹介されている。いま電極の面積を $S = 10^{-3} \text{m}^2$, 電極の間隔を $d = 10^{-2} \text{m}$ としよう。真空(空気)の誘電率は $\epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$ だから、電気容量は $C = \epsilon S/d = 8.9 \times 10^{-13} \text{C}^2/\text{Nm} = 8.9 \times 10^{-13} \text{F}$ となる。1V の電圧を加えたとき電極板に現れる電荷 Q は $Q = CV = \sigma S$ だから、電荷密度は $\sigma = 8.9 \times 10^{-10} \text{C}/\text{m}^2$ となる。電極間に氷を挿入すると極板に現れる電荷が 100 倍程度に増えるのだから、 $\sigma_i = 8.9 \times 10^{-8} \text{C}/\text{m}^2$ となる。双極子としての水分子の一個当たりの電荷は $0.3e$ で、電子の電荷は $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ だから、配向する双極子の数は $n = 2 \times 10^{12} \text{個}/\text{m}^2$ である。分子一個の断面積を 10^{-19}m^2 とすると、表面にある水分子の総数は $N = 10^{19} \text{個}/\text{m}^2$ 。したがって、配向した水分子の割合は $n/N = 2/10^7 = 1/(5 \times 10^6)$ (つまり 500 万分の 1) ということになる。電場に感応して配向すべき分子が如何に少ないかがわかる。

7.6 マイクロ波に対する氷の吸収

アンテナに乾いた雪や着氷がおこっても問題はないが、湿った雪がつくとマイクロ波は大きな減衰を生ずる。湿った雪の着雪はテレビやマイクロウェーブで問題となる。

ラジオ電波では波長が数 100m のような長波長なので、雪との相互作用は問題とならないが、波長が 1 mm 以下のミリ波に対しては問題となる。

長らくラジオ放送は長波であった。その後、より遠くまで電波が届く短波放送が加わった。テレビ放送には極超短波 UHF が使われている。マイクロ波はテレビ電波よりさらに波長が短く 0.1m から 0.1mm の範囲にある。降水粒子の大きさはマイクロ波の波長の範囲に含まれ、マイクロ波を吸収するので、マイクロ波通信上の問題になる。

コラム なぜ短い波長(高周波)が目指されるのか

通信では情報を周波数の大小に変換して送信する。1kHz で送れる情報は 1MHz で送る情報の 1000 分の 1 にすぎない。光は 10^{15}Hz という高い周波数をもつので、大量のデータ通信に適している。

7.7 リモートセンシングによる氷の測定

雪氷のリモートセンシングにはマイクロ波が使われる。航空機や人工衛星から地球表面の積雪域、氷河氷床の面積や表面形状、氷床内部の微細構造などが調査されている。氷河・氷床では表面から直接電波を放射して内部の氷の層あるいは岩盤からの反射波が検出され、氷河の厚さや内部構造、氷河流動の様子などが検出される。

7.8 電波氷厚計

ここでは黒岩大助先生が学会誌「雪氷」に発表された「雪と電波」の記事をもとに紹介する。先生は中谷宇吉郎の薦めで1960年から2年間米国のSIPRE(現在のCRREL=寒地理工学研究所)に滞在された。着任早々先生の積雪の誘電的性質の研究(1949~56)の英訳を命ぜられた。航空機は電波高度計を積んで、飛行している。地上からの高度を常にある距離以上に保つことによって、雲や霧中でもまた夜中でも安全に飛行できる。米国の航空機が南極を飛行して事故にあった。一部のパイロットは海上を飛行しているときは正しい高度を示すのに、氷床上では電波高度計がしばしば異常に高い誤った指示をすることに気がついていて、氷床の上が深い霧に覆われていたとき電波高度計の指示を信用して飛んでいた飛行機が墜落したようだ。このパイロットを惑わせた高度計の指示は、電波が氷床を突き抜けて底の岩盤で反射され跳ね返ってきていたのである。誤指示は、氷床の誘電的性質に関係があることは明らかであった。当時の先生には気づかなかったが米国は積雪の誘電的性質の研究報告を必要としたと記されている。一方、1962年頃英国スコット極地研究所のEvansからも積雪の誘電的性質に関する古い論文を日本語でもよいから全部もらいたいと要請された。南極の英国基地で電離層からの電波の反射強度を観測していた一人の科学者が奇妙な事実を発見した。周波数を1MHz~20MHzに変えて電離層からの反射強度を連続記録していると、不思議なことに海上に張り出している棚氷にある電波観測所の記録にある特定の波長のところで反射強度が強くなったり弱くなったりしている周期的な模様が記録されているのに同時観測された陸上の観測所の記録にはおような模様がみられなかったのである。これらの記録を観測したEvansらはやがて棚氷の上での電波の強弱模様は電離層に向けて発射された電波といったん棚氷の中に侵入し棚氷の底と排水の界面で反射された電波との干渉であることに気づく。このことは氷の厚さを電波を使って測定できることを示唆している。この場合、大事なことは氷は電波に対して透明であるという事実の認識であると黒岩は指摘している。Evansは直ちにRadio Echo Sondeの開発に取り組んだ。その成果が1966年北大低温科学研究所25周年記念国際会議で披露されたという。日本は先駆的研究成果をもちながら応用に結びつけられなかったが米国も英国も電波氷厚計を開発した。基礎研究が大事なことに変わらないが、研究成果に潜む可能性に深く思いを巡らし応用への示唆を与えるのも研究者の大事な役目であろう。

Ice Rader (35MHz) を用いて氷河氷のレーダーエコーを解析したところ、氷体の内部に誘電率が4~6という高い値を持つ氷層が検出された。35MHzでの氷の誘電率は3.5程度なので、氷体の中に水が含まれているとすれば説明できると言われる。今日では層構造を示す反射波が検出され、氷床が多数の氷の層から構成されている様子が明らかにされている。氷床の底の方に、鏡のようにフラットな特異な反射面も発見され氷床内部湖の存在が推定されている。

7.9 氷の熱起電力

銅やコンスタンタンは金属なので自由電子を含んでいる。しかし、単位体積に含まれる自由電子の個数つまり自由電子密度は金属の種類によって異なる。したがって、異なる金属の接合部では自由電子の移動が起こる(高温接点で自由電子密度の大きい方から小さい方に電子が移動する)。このとき接合部を通過する際に電子の膨張が生ずるので、熱の吸収がおこる。逆に、強制的に自由電子密度の小さい方から大きい方へ自由電子を移動させると、自由電子の圧縮がおこり、発熱を生ずる。これはペルチエ(Peltier)効果と呼ばれる。

氷と金属板の境界では電子の出入りがある。自由電子が密な状態（高い自由電子密度）から疎（小さい自由電子密度）に移動すると、自由電子は膨張する。これは、高圧ボンベから噴出する気体の断熱膨張と類似の現象であり、ボンベの表面に空気中の水分が凝固して霜が発生することからわかるように吸熱作用を生ずる。逆に（自由）電子密度の大きい方へ電子が移動するときには（自由）電子が圧縮（断熱圧縮）され、発熱作用を生ずる。

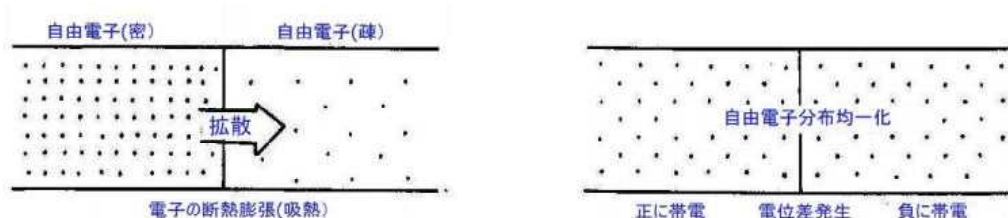
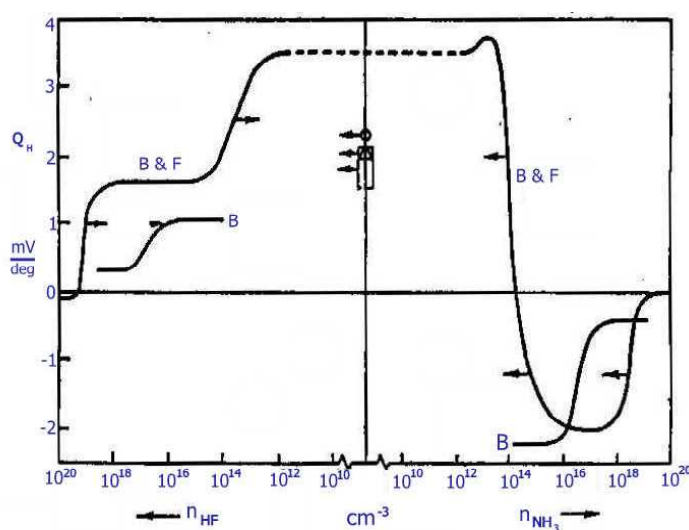


図 7.21 起電力の発生と発熱・吸熱（金属の場合）

接合部に電子の出入りが生ずれば、電子を送り出した方は正に帯電し、他方の電子を受け取った方は負に帯電する。その結果、接合部に電位差（起電力）を生ずる。氷は $3000\mu\text{V/K}$ という驚異的に大きな起電力を示す。

温度勾配のある針金に電流を流すと熱の発生や吸収がおこる。これをトムソン効果 (Thomson effect) という。



B & F : Bryant & Fletcher (1965)
 B : Bryant (1967)
 Brownscombe & Mson
 Latham & Mason
 Takahashi (1966)

図 7.22 氷の熱電能 Q_H , mV/K
 純氷および HF, NH_3 含有氷の熱電能 Q_H , 横軸は 10^3mm^3 に含まれる不純物分子の個数
 (フレッチャー著(前野紀一訳) 氷の化学物理(共立出版))

氷から電気を取り出す場合、大きな起電力を得るのは容易である。しかし、実用的な観点から取り出せる電力に注目すると氷による熱電発電は容易でない。有効な電力を得るにはより大きな電流が必要になるからである。氷が半導体とはいえ、絶縁体に近いことは得られる電流が小さいことを意味し、この点が実用面での課題といえる。

図 7.22 では起電力を大きい値に維持したまま、氷に HF (10^3mm^3 当たり 10^{15} 分子) や NH_3 (10^3mm^3 当たり 10^{13} 分子) を含ませることが可能なことを示唆している。これらの不純物を含むことで氷の D, L 欠陥が増大し、電気伝導度が増大する。

基礎雪氷学講座 I 「雪氷の構造と物性」(古今書院)に熱電気の項があり、氷の内部に存在する H_3O^+ イオンと OH^- イオンの高温側から低温側への拡散速度の違い(拡散速度は H_3O^+ が OH^- より 100 倍程度早い)により高温側が－、低温側が＋に帯電し電位勾配が現れるとして氷の熱起電力の機構を説明している。これは氷の内部の電位差発生を説明するトムソン効果を意味するものであろう。氷の高温側の端と電極の間にもペルチェ効果に相当する電位差が現れる。低温側に着目すると電極と帯電した氷の間に電位差が発生している。水素原子核の p は金属の電極側へは移動できないから、電荷が過剰に蓄積することになり電極接合金属との間に大きな電位差が発生する。ここでは電極から一個の電子を受け取って H 原子(気体)に変わる。一方高温側には OH^- が過剰になるので電極に一個の電子を渡して OH に変わる。 $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ で酸素ガスを発生する。氷ではこの接触電位差(ペルチェ効果)が図 7.22 のように驚異的に大きい。

第 8 章 雪 氷 化 学

水にはいろいろな物質を溶かし込む寛容さがあり、それと対照的に水が凍るときにはあらゆる異物を排斥して純粋の H_2O だけから構成された氷になる性質がある。水の「寛容性」と氷の「排他性」は際立った特徴である。水の寛容性は H_2O 分子が電気双極子を持つことに主に由来し、氷の排他性は水素結合に起因する。水と氷の特異性は各種水溶液の濃縮、海水淡水化、有用物質の抽出などの産業利用が行われる。空気の構成成分である N_2 や O_2 など水に溶ける気体成分は水面から突入したり、水面近くの空孔部分(液体の水分子集団の隙間)に位置を占めたりするのであろう。水に溶ける気体成分の濃度は温度が低いほど高い。たとえば、コップに入った水の温度が上がると器壁に水中に溶けていた溶存気体の一部が気泡となって析出する。これは溶存気体の飽和濃度が水温の上昇と共に減少することを示している。水温を下げていくと器壁の気泡は収縮し、やがて消失する。水に対するこのような気体の溶解度はどのようにして決定されるのであろうか。水の体積は水温の低下とともに収縮し、 4°C で最小となる。さらに温度を下げていくと逆に水は膨張し始める。この体積の増大は 6 員環など水分子が連結したクラスターが発生するためと考えられている。氷の分子模型はどの方向から見ても 6 員環となっている。氷の融解の際にその 6 員環が一部そのまま氷に変わると考えれば液体の水が 4°C 以下に冷やされるにつれ 6 員環クラスターの濃度が増大してゆくことを理解しやすい。

表 8.1

水に対する気体の溶解度(1 気圧の気体が水 1cm^3 中に溶解する体積 ml ，1 気圧 0°C に換算)理科年表より引用

気 体	空 気	N_2	O_2	CO_2	H_2
0°C	0.029	0.024	0.049	1.71	0.022
20°C	0.019	0.016	0.031	0.88	0.018
40°C	0.014	0.012	0.023	0.053	0.016

表 8.1 に見られるように水には多量の空気(N_2 , O_2 , その他)が溶けている(0°C の水 1l に 29cc の空気が溶解)。水中では N_2 や O_2 は孤立した分子として存在している。 N_2 分子や O_2 分子の周りの水分子は何らかの構造化をしているかも知れない。温度の高い方から冷やされた 0°C の水は最も多くの空気を溶解する水であるが、透明な氷が融けた直後の 0°C の水は空気の溶解しない水である。同じ 0°C の水でも経歴によって空気の含有量は顕著に異なる。水を使う食品加工、産業界では水質が特に重要視されている。空気は N_2 8 割、 O_2 2 割から構成されている。表 8.1 で空気(窒素 8 割と酸素 2 割の比で構成されている)の溶解度は $0.8\text{N}_2 + 0.2\text{O}_2$ の溶解度の和になっている。 N_2 や H_2 についてみると、 0°C では水分子 5 万個に 1 個の割合で溶解、一方 O_2 は水分子 2.5 万個に 1 個の割合で溶解、 O_2 の方が溶解しやすい。 0°C で二酸化炭素 CO_2 は水分子 700 個に 1 個の割合で溶解。このような溶解度は一体どのようにして決まるのであろうか。

水に対する固体の溶解は水温が高いほど多くなり、気体の溶解とは反対の性質を持つ。水温を下げていくと固形物が析出し、水中に浮遊したり、水底に沈殿する。水底や表層で固形物が成長するのは溶解度が減少することによるものである。水に対する溶解度の温度依存性は固体と気体でなぜ全く反対の性質を示すのであろうか。

水は酸素原子や水素原子の同位体(O^{18} , O^{17} , D)の水分子(重い水分子 H_2^{18}O , H_2^{17}O , HDO)を含んでおり、液体から気体への変化(蒸発)、気体から液体への変化(凝縮、雲の形成など)、気体から固体への変化(昇華凝固、氷晶・雪結晶の形成など)の相変化の際に同位体の濃度に違いを生ずる。例えば、水の蒸発の際には重い水分子は蒸発し難く、水の方に濃縮され、気体側で重い水分子の割合が小さくなる。水蒸気から雲が出来るような気相から液相や固相への変化の際には重い水が液体や固体になりやすく、気相側の同位体濃度は減少し、液相側や固相側の同位体濃度が増す。これらは降雪の同位体比の違いとなって計測される。

降雪が蓄積した積雪、さらに積雪が圧密されて氷に変わった場合、降雪に含まれる異物や空気中から積雪面に落下した固形物(火山噴火物、人類の産業活動などから大気中に排出される物質、地面から舞い上がった土壌粒子など)、吸着物質が加わる。雪粒子間の隙間には降雪時の空気があり、圧密氷化過程で水の中に閉じ込められる。積雪が融解を受けることなく氷化していく南極氷床には過去数十万年にわたる地球環境の変遷が積層した形で保存されることになる。

雪氷化学は雪氷学における新し分野を含んでいる。わが国では雪氷の研究は物理に重点が置かれ、化学の専門知識を持つ研究者が長い間、育たなかった。しかし、化学分析器機の進歩、環境問題への関心の高まり、学際的総合研究も活発化して、雪氷化学が新しい学問分野としてクローズアップされるようになったのは最近のことである。

南極氷床やグリーンランド氷床は過去 100 万年程度までの地球環境を探る宝庫となっている。ボーリングにより採取された氷の化学分析によって、過去の地球環境の解読が進んでいる。最新の分析技術を駆使し、さらに精密な解析、未知の領域の解明が期待されている。

わずか半世紀前までは、南極氷床やグリーンランド氷床から掘り出された氷試料から過去の地球の気温変化が判るとか、何十年、何百年前の夏に降り積もった雪と冬に降り積もった雪を識別でき、積雪や氷の年層を何百年、何千年にも渡って追跡できるとは考えも及ばなかった。氷に閉じ込められた気泡が大昔の大気であることは認識されても、100 年前、1000 年前、数万年前の大気中の二酸化炭素濃度が決定できるとは想像も出来なかった。質量分析器による同位体研究(1919 年、アストン)が始まって、その後、酸素や水素の同位体が解明される。Urey ら(1932)が水の電気分解の残留液水から重水(D₂O)を分離した。アイソトープ雪氷学が生まれるにはなお準備期間が必要であった。

ヨーロッパに産業革命が始まると、人為的な起源である鉛などの汚染物質が大気に含まれるようになり、南極氷床氷から鉛が検出されるようになる。分析装置、分析技術の発達によって、以前には予想もできなかった分析が可能になった。

酸性雪・酸性雨は地域によって生態系に甚大な被害を及ぼしている。雪解け水や雨水の流入による湖沼の酸性化によって北欧やカナダの一部から魚が絶滅し、ドイツの有名な森(シュバルツバルト)が木の墓場と化した。湖底や土中のアルミニウムが溶け出し、それが魚のエラに付着して、呼吸困難に陥らせ、あるいはアルミニウムイオンが植物の根に付着して、養分の吸収を阻害し、木を衰退させた。あるいはヨーロッパの歴史的建造物が溶け出すという被害も報告された。ここでは酸性雪の実体の解明、雪結晶へのイオン成分の取り込み機構などの問題を含んでいる。

将来的には地球の大気環境の保全、汚染物質の除去などの環境対策、二酸化炭素・メタンなどの地球温室効果ガスの処置法として雪氷技術を駆使した解決策も探究課題である。

2011 年 3 月に発生した東日本大震災では未曾有の巨大津波が発生し、福島第一原子力発電所(1 - 6 号機)では非常電源も含め全ての電源が失われ、休止中の 5, 6 号機を除く 1 - 4 号機で原子炉冷却が不能に陥るといって最悪の事態に直面した。核燃料から発生した水素ガスが建屋上部に蓄積、誘発された水素爆発によって建屋が破壊された。さらに核燃料の溶融、核燃料の温度上昇により压力容器底部が溶解、格納容器へ溶融燃料体が脱落、さらに地下の損傷部分から浸入する地下水に放射能汚染広がるという深刻な事態に拡大していった。2014 年には原子炉施設内の放射能汚染水は 40 万トンの量に達すると見込まれる。水素爆発などで大気中に放出された放射性物質により付近の広範囲の土壌が汚染された。施設内の汚染水には水の同位体 HTO が 1L 当たり環境基準の 6 万 Bq(1 秒当たり 6 万個崩壊)をはるかに超える 100~500 万 Bq/L の高濃度で含まれているといわれる。まさに国難である。国民の叡智を結集して対策に当たらねばならない。雪氷学からの寄与としては氷結晶法による水と異物(放射性核種)の分離が考えられる。さらに究極的には分離困難とされる水の同位体トリチウム水の分離を探究するのも雪氷学の使命の一つといえよう。原子力発電所の事故に対する日本の取り組みを世界は注目し見守っている。国難に直面して「HTO 分離にどう立ち向かうか」日本の知性が問われている。

8.1 水の同位体

水を構成する酸素原子や水素原子には質量数の異なる元素つまり同位体が存在する。酸素の安定な同位体には質量数 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O があり、一方、水素原子 H の同位体には安定な重水素 ^2D と放射性のトリチウム ^3T がある。これらの同位体から構成される水の組成が表 8.2 である。 H_2^{16}O が重量比で 99.76 %、 ^{18}O を含む H_2^{18}O が 0.17%、D を含む HD^{16}O が 0.032%となっている。 ^{18}O と ^{16}O の比は 1 : 500、D と H の比は 1 : 6900 である。

表 8.3 通常の水と重水の性質(鈴木啓三, 水および水溶液, 共立全書, 1980)

表 8.2 天然水	H ₂ O の組成(重量比, %)		性質		
	H ₂ ¹⁶ O	99.76	H ₂ O	D ₂ O	
	H ₂ ¹⁸ O	0.17	25℃の密度 g/cc	0.997044	1.10462
	H ₂ ¹⁷ O	0.037	最大密度をもつ温度℃	4.0	11.6
	HD ¹⁶ O	0.032	融点℃	0.000	3.802
	HD ¹⁸ O	0.0006	沸点℃	100.00	101.42
	HD ¹⁷ O	0.0001	融解熱 J/mol	6012	6322
	D ₂ ¹⁸ O	0.000003	蒸発熱(25℃) J/mol	43894	44979
	D ₂ ¹⁸ O, D ₂ ¹⁷ O	0.000001	誘電率	81.5	80.7
			屈折率(25℃, Na-D 線)	1.33300	1.32828
			表面張力(20℃) dyn/cm	72.75	72.8
			粘度(10℃) millipoise	13.10	16.85

表 8.3 に通常の水と重水の物理的性質が対比して示されている。融点は大気圧下で普通の水は 0.00℃ であるが重水は 3.80℃、密度最大となる液体の温度が水は 4.0℃なのに重水は 11.6℃と高く、いずれも著しい違いがある。1 モル当たりの融解熱は通常の水より重水の方が 5 %大きく、重水の水素結合が通常の水より強い。重水では水素結合が通常の水より強いために融点が高くなっているとも解釈される。水素同位体による水の融点の上昇は顕著で D₂O (3.8℃)、T₂O (4.49℃)であるが、酸素同位体による水の融点の変化は小さい。[Moore の著書によると重水素の存在が証明されたのは 1931 年 Urey らが数百ℓもの液体水素を蒸発させ、残留物として得られた水素試料のスペクトルを注意深く調べて得られたこと、1932 年には Washburn と Urey が水の電気分解をした残留液中に重水が異常に濃縮されていることを発見したことが記されている。]

酸素の安定な同位体 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O の天然での存在比(質量比)は

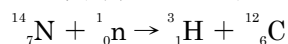
^{16}O 97.758%

^{17}O 0.0373%

^{18}O 0.2039%

となっている。 ^{17}O は中性子を 1 個余分に含んだ酸素原子であり、 ^{18}O は 2 個余分な中性子を含んでいる。

水素原子 H の同位体には重水素 ^2D とトリチウム ^3T がある。重水素は中性子 1 個、トリチウムは中性子 2 個を含んでいる。トリチウム(tritium)は質量数 3、半減期 12.3 年で β 崩壊 (^3He に変わる)する放射性核種であるが、その放射能は弱く紙 1 枚で遮蔽される。 ^3T は大気上層部において太陽から飛来する中性子と窒素原子核との核反応によって形成される。天然には 10^{-18} %含まれている。その他原子力発電所、核燃料再処理施設等からの放出(主にトリチウム水)がある。



海水中の水の主要な同位体の割合(質量比)は

H₂¹⁶O 9978680ppm (10⁶ppm=100%) 99.77%

H₂¹⁸O 2000ppm 0.2%

H₂¹⁷O 370ppm 0.04%

HD¹⁶O 320ppm 0.03%

になっている。この同位体の含有割合は大気中の水蒸気や雲、雪結晶、降雪などで異なり、降雪では雪結晶が形成される温度によって同位体比の含有割合が変わる。これらの変化を手がかりに、多年に渡り蓄積している雪や氷に含まれる同位体比の分布から過去の気温を解読する試みも行われている。

拡散、蒸発、凝縮(液化)、結晶化、昇華(固相と気相間の相変化)、溶解、沈殿などの相変化の過程で水に含まれる同位体比が変わる。液体の水が蒸発した水蒸気と共存する場合、水の方に重い水の割合が増す。上空で水蒸気が凝結して雲粒に変わる場合には雲粒に重い水の割合が高くなる。水蒸気が凝固して氷晶や雪結晶ができるときには氷晶や雪結晶に重い水の割合が高くなる。

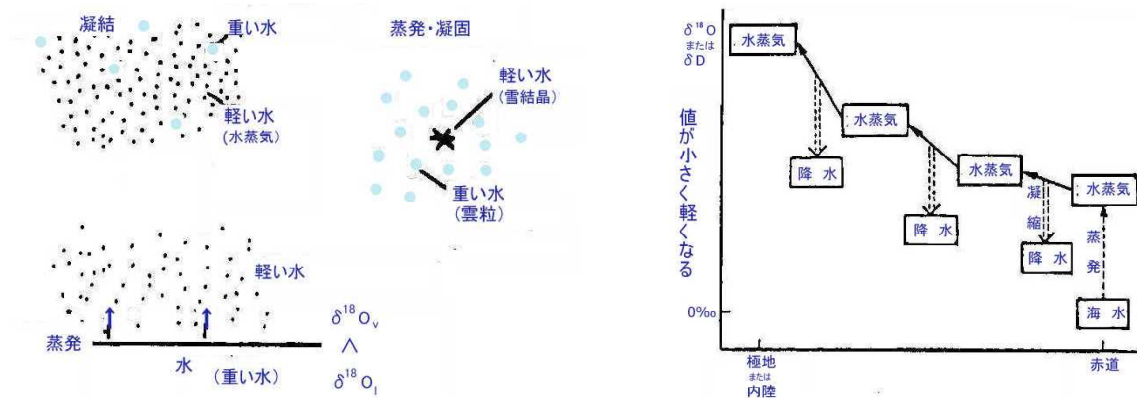


図 8.1 $\delta^{18}\text{O}$ 、 δD の変化

この混合比の変化の度合いを次式(8.1)に定義される $\delta^{18}\text{O}$ (デルタ値)で示す。

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{試料}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{標準海水}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{標準海水}}} \times 1000(\text{‰}) \quad (8.1)$$

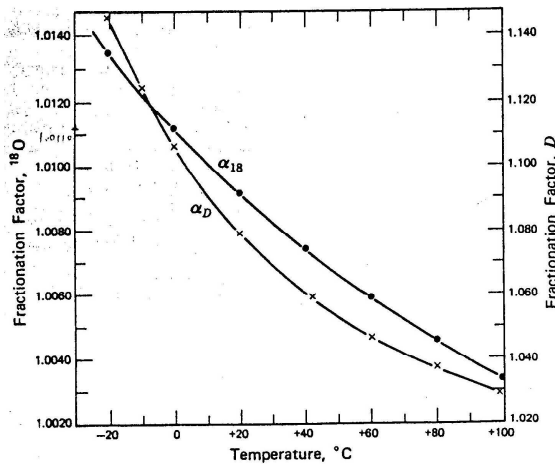
つまり、 $\delta^{18}\text{O}$ は試料と標準海水における普通の酸素(^{16}O)と重い酸素 ^{18}O の混合比の差を標準海水における混合比で割った値である。試料中の酸素同位体比の割合が減少している場合、 $\delta^{18}\text{O}$ は負の値である。これは標準海水における重い酸素と普通の酸素の混合比 [$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{標準海水}} = 1/500$] に対する試料の混合比のズレを示すものである。

水がある温度で蒸発し、液体の水と気体の水蒸気とが平衡状態にあるという条件下では、二相間の同位体の分配定数(Fractionation factor) α が

$$\alpha = \frac{(\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{液体}}}{(\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{水蒸気}}} = \begin{cases} 1.005 & 100\text{ }^\circ\text{C} \\ 1.008 & 25\text{ }^\circ\text{C} \\ 1.010 & 0\text{ }^\circ\text{C} \end{cases} \quad (8.2)$$

となることが紹介されている。0℃では水蒸気相に比べ液体側で ^{18}O が 1%濃縮されているに過ぎない。しかし、 $(\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{液体}}$ の値に関係づけた $(\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O})_{\text{水蒸気}}$ の値の紹介が殆どない。水面から蒸発する水蒸気は軽い水分子(通常の水分子)の方が重い水分子より蒸発しやすい。したがって、水蒸気の方は水より重い水分子の割合が少ない。水面では蒸発と凝縮が同時に進行している。水蒸気に注目すると、重い水分子は凝結しやすく、軽い水分子は凝結しにくいから、大気中に雲(微水滴)が形成される場合には水蒸気中の重い水分子の割合は小さくなる。このような分子質量の大小による蒸発や凝縮の違いは温度が低いほど顕著になる。逆に、温度が高くなると、蒸発や凝縮の際の水分子の質量の差が与える影響は小さくなる。

結局、水蒸気の方に軽い酸素 ^{16}O が濃縮し、残りの水の方に重い酸素 ^{18}O が多くなり、温度が低いほど水蒸気は軽く、水の方は重くなる。凝縮のとき、水は重い酸素に富んだ重い水になり、残る水蒸気はますます ^{16}O に富んだ軽い水に変わる。水の同位体を含む水の飽和水蒸気圧は同位体の含有濃度、温度によって変わるからこの関係を明らかにしようとするれば膨大な実験が必要となり、いまだその全容は明らかにされていないようである。



水の蒸発に対する ^{18}O と D の分配係数 α

$$\alpha(^{18}\text{O}) = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{液体}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{水蒸気}}}$$

$$\alpha(\text{D}) = \frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{液体}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{水蒸気}}}$$

水に含まれる重水素 D に関しても液体と水蒸気相で酸素同位体の場合と同様に液相の重水濃度が高く、水蒸気相の重水濃度が低くなると予想されるが、詳しい関係は不明のようである。このような基本量についての実測値の提供が望まれる。

水 $1\mu\text{g}$ (10^{-3} mm^3) の中に含まれる水分子(H_2O)の数は 3.3×10^{16} 個/ μg である。このうち 0.2% が H_2^{18}O であるから、水 $1\mu\text{g}$ に含まれる H_2^{18}O 分子の数は 0.66×10^{14} 個/ μg となる。HD ^{16}O は 0.03% なので、 9.9×10^{12} 個 (=10 兆個)となる。分子の個数に着目すると ^{18}O や D が雨滴や大気(水蒸気)中には多数含まれていることがわかる。

アイントープ雪氷学に功績を残したデンマークのダンスガード(W.Dansgaard)や米国のエプシュタイン(S.Epstein)は降水、降雪中の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の比が季節や緯度で異なり、それが主に降水(雪)が形成されときの温度に依存することを発見した。この有用な関係によって、極地雪氷は環境科学の主要な研究対象の一つとなった。

8.2 アイントープ(同位体)雪氷学

水や氷に含まれる酸素同位体比(重い酸素の含まれる割合)、水素同位体比(重い水素の含まれる割合)が水や氷の生成温度に関係することが明らかにされたことから、これらの同位体比が氷床に蓄積している氷や雪の年層決定、あるいは年代決定、当時の気温の推定に役立っている。

トリチウム(T, H^3 , 三重水素)は放射性物質であり HTO は水や氷のトレーサーとして有用である。人為的な放射性物質として核実験で放出された Sr(ストロンチウム)などが世界中に撒き散らされ、南極氷床からも検出される。核実験実施日の記録が残っているから、火山灰とともに氷床の絶対年代決定の有力な指標となっている。

酸素同位体比 $\delta^{18}\text{O}$ の定義(8.1)と同様に、水素同位体比 δD も次のように定義される。

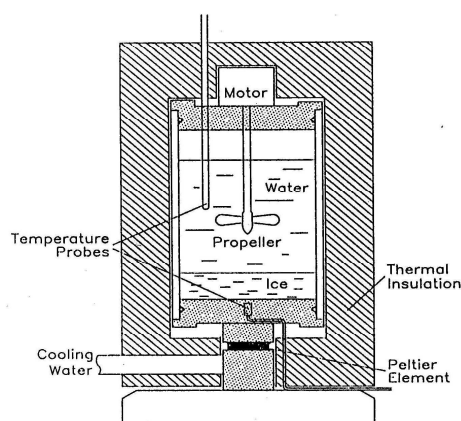
$$\delta\text{D} = \frac{[(\text{D}/\text{H})_{\text{試料}} - (\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}]}{(\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}}} \quad (8.3)$$

$(\text{D}/\text{H})_{\text{SMOW}} = 1/6900$ である。水の中に HD ^{16}O が 320ppm 含まれていることを述べた。H に対する D の割合は半分 160ppm (= 0.00016)となる。この数値の逆数は 6250 であるが、HD ^{18}O 、HD ^{17}O の形で含まれる D の寄与を総合すると $\text{D}/\text{H} = 1/6900$ となる。 $\delta\text{D} > 0$ では試料水中で D が標準海水の値より濃縮されており、逆に $\delta\text{D} < 0$ なら D の濃度が低くなっている。

湿雪、水の凍結など水と氷が共存する場合、同位体分別が行われ、氷側の水素 D、酸素 ^{18}O の同位体の割合が高く、水側の水素、酸素同位体の割合が低くなることが知られている。

Lehmann & Siegenthalen(1991)は図 8.2 の装置を用い水・氷系における HDO と H_2^{18}O の分別係数 α を求めた。いずれも氷側に重い水が濃縮され、 H_2^{18}O の分別係数は

$$\alpha^{18}\text{O} = 1.0029,$$



液体と氷の間の分配係数の測定値

	^{18}O	D
Posey & Smith (1957)		1.021
O'Neil (1968)	1.003	1.019
Arnason (1969)		1.021
Beck & Münnich	1.003	1.021
Lehmann & Siegenthaler	1.003	1.021

図 8.2 水・氷間の分別係数の測定 (M. Lehmann & U. Siegenthaler J. Glaciol. Vol. 37, 1991)

HDO の分別係数は

$$\alpha_D = 1.021$$

であった。水・氷系における分別係数は他にも多くの研究報告があり、それぞれ同じような数値が報告されている。

D の分別係数が ^{18}O の分別係数に比べ 7 倍程度大きい理由は D は水素結合を強くするが、 ^{18}O の方は水素結合の強さに与える影響が小さいことと関係するのであろう。

図 8.2 の方法では凍結速度が遅くなると分別係数が大きくなる実験結果が示されており、単に多くの研究者の結果が一致しているというだけでは真の同位体平衡が達成されていることの証明にはならないように思う。氷と水の自己拡散係数には 10^6 倍程度の違いがある。氷の中の ^{18}O の分布は 1 万年程度 (8.7×10^7 時間) 経過しても分布が保存されている。実験は 10 時間以内で行われているから HDO や H_2^{18}O 分子の自己拡散が間に合わず、水中の HDO や H_2^{18}O 濃度の多くが固定された状態で氷に取り込まれている可能性がある。対馬(2013)は氷に挟まれた狭い隙間に水が挟まれるように工夫して、水分子の自己拡散による氷界面への到達確率を高め、より同位体平衡により近い状態を実現しようとした。重水を含んだ水 (HDO 濃度 4.5%) 試料を二つに分け、一方を凍らせたのちカンナの刃で薄く削って細粒状雪に変え、母液 1 に対し氷 2 の割合で混合した。母液の氷点は $+0.076^\circ\text{C}$ であったが、雪と混合された状態では $+0.082^\circ\text{C}$ に上昇した。これは液中の HDO 分子が雪粒の粗大化過程で雪粒表面に過剰に取り込まれたり、雪粒表面の H_2O 分子と液中の HDO 分子の交換により、雪粒表面の HDO 濃度が高くなったために氷の氷点が増したためであろう。次に、24 時間経過後に水を抽出し、氷点を測る(抽出した水を再び凍結させたのち、カンナで削って氷点を測定する)と $+0.075^\circ\text{C}$ であった。一方、水を除かれた後の雪の温度は $+0.081^\circ\text{C}$ であった。この場合 HDO の分別係数は 1.08 となる。雪粒は表面の HDO 濃度が高く、内部は母液と同じ低い濃度である。水が分離された後でも雪粒表面や雪粒同士が接触している連結部には母液が一部残存していたであろう。雪粒表面を覆う液体の水には常に重力が作用しているから、試料雪の内部を上から下へ水分の流動があり、さらに表面部分からの融解もあるので場所や時間によって HDO の濃度は異なると予想される。それにしてもこの結果はより同位体平衡に近付けたために、分別係数が 1.02 より 4 倍も大きい 1.08 という値になった可能性を示唆している。

2011 年の東日本大震災に伴った福島第一原子力発電所事故では大量の放射性汚染水が発生し続けており、国の威信をかけた放射性物質の分離、安全性を高める作業が続いている。放射性核種分離 ALPS (アルプス、東芝と東京電力が開発) には吸着法等が採用されているが、雪氷学の見地からは「水を凍らせて異物を排除し、得られた純粋の氷を分離することで、汚染水の量を減らし放射性核種をタンク内に封じ込める可能性に言及した。ただし、水の同位体であり放射性をもつトリチウム水 (HTO) を簡便な方法で分離し、汚染水を安全な領域まで減容化するのは容易でないことを述べた。最新鋭の ALPS もトリチウムは分離できない。

2014 年 6 月の段階で汚染水中のトリチウムの総量は 100 万～500 万 Bq/L と報じられている。本書では、トリチウム水 (HTO) の氷点は HTO100 % の場合で +2.25 °C であり、トリチウム水の水素結合は純水より強い。トリチウムを含む液相と固相が共存するとトリチウムが氷側に僅かに濃縮することも知られている。**(重水の場合 D の氷側への分配係数は 1.02 と報告されている)** 汚染水から放射性をもつトリチウム水を分離する方法として、汚染水を凍らせた氷と残余の汚染水との間の固・液間同位体分別係数を従来の値より格段に高める技術開発が望まれる。これは多くの科学者が無理だと考えていることへの挑戦である。

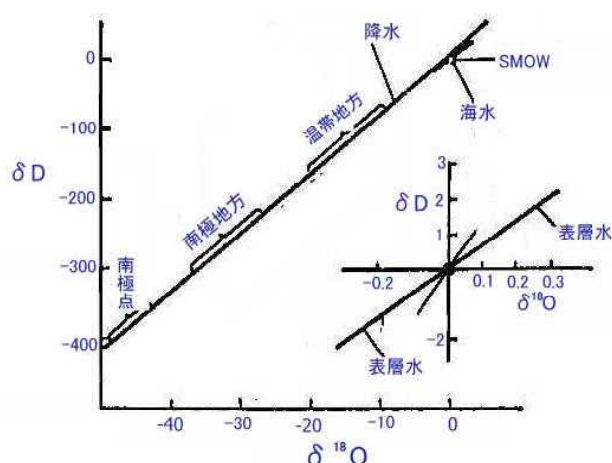
重水水溶液の氷点が重水濃度と比例関係にあることを第 2 章で述べた。HTO を 1 % 含む水溶液の氷点は 0.019 °C となる。氷点を分子論的に考察すると奇妙なことに気づく。濃度 1 % の場合、99 個の H₂O 分子に 1 個の割合で HTO 分子が含まれているにすぎないのだから、氷の表面には純粋の H₂O 分子だけの集団が至る所にある。その部分の氷点と HTO 分子のごく近傍の氷点は異なるということにはならないのだろうか？ 重水含有氷の場合、氷点は液体側の影響と同時に氷表面における H₂O と HDO の分子の配置の影響も受けるのでなかろうか。**[一般の場合、氷は不純物を格子内に取り込まないから、純粋の H₂O の氷分子が不純物を含む水溶液と接している。この場合、純氷の氷点は水溶液の濃度や種類によって変わるから、氷点を決めるのは水溶液の方である。HDO, HTO のような水の同位体は氷の格子に組み込まれるから、一般の水溶液の場合とは状況が異なる。]** 氷表面の HDO 分子の周りは安定度が増し、HDO 分子がさらに組み込まれやすくなるとは考えられないのだろうか。

HDO, HTO 水溶液の飽和水蒸気圧についての数値がどこに発表されているのか不明だが、インターネット上に下の表に示す数値(出典不明)が示されていたので引用する。HTO は HTO100 % の液体と思われる。

トリチウム水の飽和水蒸気圧(kPa)と分離係数

温 度, °C	25	60	80	100
蒸気圧, kPa H ₂ O	3.13	19.66	46.72	100
HTO	2.86	18.62	44.91	97.2
分離係数 H ₂ O/HTO	1.095	1.056	1.040	1.029

原子力発電所のメルトダウン、放射性の水分子 HTO を含む莫大な量の放射性汚染水の処理の問題提起により、水の同位体が脚光を浴びたといえよう。いままで学術的にあまり注目されることのなかった水の同位体にフロンティアが広がってきた。D₂O, HTO 水溶液の氷点、水蒸気圧、固相・液相間分別係数(従来の測定法では平衡が達成されていたか疑問)、氷の過熱、その他の物性の解明が待たれる。



天然の降雪、積雪、降水の場合には $\delta^{18}\text{O}$ と δD の間には直線関係があり

$$\delta\text{D} = 8(\delta^{18}\text{O}) + 10 \quad (8.4)$$

が見出されている。

$$d = 8(\delta^{18}\text{O}) - \delta\text{D} \quad (8.5)$$

とおいた d は $d\text{-excess}$ と呼ばれ、降水をもたらした水蒸気に起因するといわれている。

図 8.3 $\delta^{18}\text{O}$ と D の関係

^{18}O の δ 値 ($\delta^{18}\text{O}$) は温度が低いほど低い値(負の値で絶対値が大きい)となる。南極などの極寒地の δ 値は -50 ‰, ハワイなど温暖地では 0 に近い。この原理を逆利用すれば、 δ 値を知ることにより、雪が生成、堆

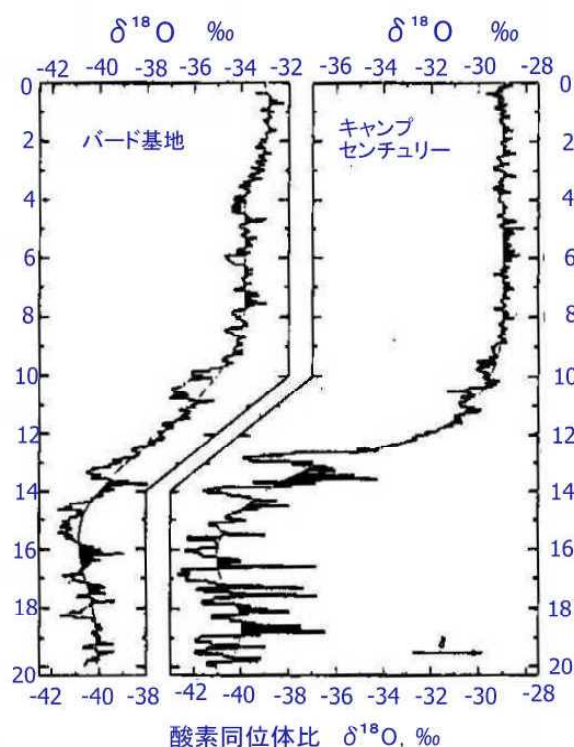


図 8.5 南極とグリーンランドの氷の $\delta^{18}\text{O}$ と年代
(バード基地, Johnston et al., 1972)

図は 1 万年前までは地球の気温が低かったことを意味し、地球に氷河時代があったことを裏づけるものとなった。 $\delta^{18}\text{O} = -40\text{ ‰}$ のとき $\delta^{18}\text{O} = [(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}})_{\text{氷床}} / (\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}})_{\text{SMOW}} - 1] \times 1000 = -40$ だから、 $(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}})_{\text{氷床}} = 0.96 \times (\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}})_{\text{SMOW}}$ 、氷床に含まれる ^{18}O が標準海水のものより 4% 少ない。 $[(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}})_{\text{SMOW}} = 1/500]$

8.3 氷の過熱

液体の過冷却や過熱はごくありふれた現象であるが、固体には一般に過熱は存在しないといわれている。それゆえ一般論を覆そうとして過熱の試みが氷の分野でいくつもおこなわれた。

本書では純氷の氷点がまわりの液体の性質によって変わる(氷点が下がる)ことを述べた。氷点降下が一般に知られている。氷点上昇という用語が使われたことはない。異物を混入したとき氷点は下がるものであり、氷点が上がることはないと信じられてきた。しかし、純水に重水を滴下すれば氷点はプラス温度に上昇する。純水を D_2O 100% の重水に浸せば、 $+1\text{ °C}$ でも単結晶の小さな氷球は融けない。この場合、純氷は容易に $+1\text{ °C}$ の過熱状態になる。**[多結晶氷の場合には内部の結晶境界から融解の生ずる心配があるから、単結晶氷を用いることが肝要]**

8.4 雪氷化学

産業革命(1760)以降、ヨーロッパでは石炭の燃焼に起因した煤や煙などによる大気汚染が進行した。第 2 次大戦後、特に 1950 年代になるとモータリゼーションの急激な普及により、大気汚染は汎球規模で広域に拡散するとともに、主要な大気汚染物質が鉛、 SO_x (ソックス)、 NO_x (ノックス)、に変わるという質的変化が現れた。

1760 年 イギリスで産業革命

1783 年 アイスランドの Laki 火山噴火

高電気伝導度 + 低 pH……火山起源の酸

高電気伝導度 + 高 pH……海洋、陸起源の塩

積したときの季節や気温が判ることになる。

淡水は海水が蒸発してできた雲から供給される雨が涵養源となるので、淡水は海水に比べ軽い同位体(light isotope)に富む。降水中の重い同位体の組成は、凝結温度の低下とともに減少する(Dansgaard, 1964)。

降水の年平均酸素同位体比 $\delta^{18}\text{O}_m$ は、地上の年平均気温を t_a とすると、

$$\delta^{18}\text{O}_m = 0.69t_a - 13.6 (\text{‰}) \quad (\text{Dansgaard, 1964}) \quad (8.6)$$

の関係がある。

図 8.5 には南極(バード基地)およびグリーンランド(キャンプセンチュリー)で得られた氷床コアの $\delta^{18}\text{O}$ 分布が示されている。図の縦軸の数字は年代で千年単位で目盛られている。0 が現在で 20 つまり今から 2 万年前の酸素同位体比が -40 ‰ 程度の低い値であり、およそ 1.4 万年ほど前から酸素同位体比が徐々に上昇し、1 万年ほど前に現在に値に達したことが示されている。

$\delta^{18}\text{O}$ が小さい(負の値なので絶対値は大きい)方がより気温が低い降雪を意味する。この分布

微粒子の測定(コールターカウンター)も行われる。

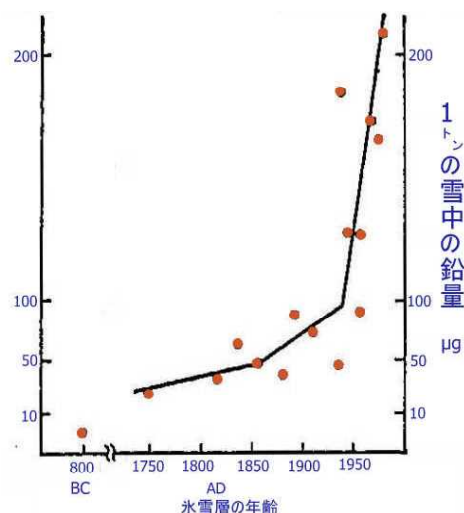


図 8.4 氷雪試料中の鉛の量(横軸は氷雪の年齢, グリーンランド)

南極では $\delta^{18}\text{O}$ (‰) と標高(H, m)との間に

$$\delta^{18}\text{O} = -0.011H - 11.4 \quad (8.6)$$

の関係が見出されている。

$\delta^{18}\text{O}$ は高度 1000m について 11 ‰の割合で減少する。

南極の海岸からの最短距離 l (km)と $\delta^{18}\text{O}$ の間には, 渡辺興亜(Watanabe et al,1988)によると,

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = 7.52 l^{0.29} \quad (8.7)$$

の関係が見出されている。

佐藤和秀(Satow,1978)は 10m 深の雪温 $T(^{\circ}\text{C})$ と $\delta^{18}\text{O}$ の関係として

$$\delta^{18}\text{O} = 0.834T - 0.87 \quad (8.8)$$

を得ている。

南極みずほ基地での 700m 氷床コアによる $\delta^{18}\text{O}$ の変化からは

9000~4000 年前: 数 100 年周期の温暖, 寒冷の繰り返し

4000~1500 年前: 寒冷期

が特徴づけられる。しかし, これらの特徴は北半球で明瞭な 5000~6000 年前の温暖期(ヒプシサーマル)や 2400~3300 年前のネオグレイシェーションの寒冷期との対応では説明出来ない。

1980 年 Cullis and Hirscher の見積もりによると

人為起源による硫黄化合物の大気中への放出量は硫黄 $\overset{\text{サルファー}}{\text{S}}$ の質量で $104 \times 10^{12} \text{gS/year}$

火山活動による硫黄化合物の大気中への放出量は $5 \times 10^{12} \text{gS/year}$

海塩起源による硫黄化合物の大気中への放出量は $44 \times 10^{12} \text{gS/year}$

となっている。

8.5 大気汚染物質の雪氷への取り込み

Andreae and Aemdonck(1983)は生物活動による硫黄化合物の大気中への放出量を $103 \times 10^{12} \text{gS/year}$ と見積もっている。このうち $39 \times 10^{12} \text{gS/year}$ が海洋の植物プランクトンが生産する有機硫黄化合物ジメチルサルファイド(CH_3SCH_3 , DMS)である。大気中に放出された DMS は酸化されて SO_2 とメタスルホン酸($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, MSA)が生成され, さらに酸化が進むと H_2SO_4 が生成される。MSA は海洋起源の nssSO_4^{2-} の有効なトレーサになる。

人為起源による大気汚染を議論するとき, それらの物質が人間活動によって発生したことを示す必要がある。自然界には存在しない化学種は容易に識別できるが, 多くのものは天然にも存在しており, それらの発生

源の分離が必要となる。ある化学物質が自然起源かそれとも海洋や地殻起源なのかを見積もるのに、次式で定義される濃度係数 EF (Enrichment factor)を用いる場合がある。

$$EF = \frac{[X/R]_{\text{試料}}}{[X/R]_{\text{海水中 or 地殻中}}} \quad (8.9)$$

X は対象にしている物質の濃度であり、R は参照とする物質の濃度である。海洋起源では R に Na か Mg が用いられる。地殻起源では Al か Si が用いられる。

EF が 1 より大きい(濃縮されている)場合には、他の起源によると考えられるが、1 に近ければ発生源は海洋(あるいは地殻)と推定される。

大気中から雪面への粒子の移動には

- ①地球表面起源のものとして(i)海洋起源と(ii)陸上起源がある。
- ②大気起源のものには(i)降水に伴って生じるものと、(ii)ドライフォールアウトがある。
- ③地球外起源のもの

海水起源では降水の Na と Cl の比率は海水中の比率にほぼ等しい。南極では海岸部から内陸に入るほど降雪中の(Cl/Na)比が上昇していく。大気中の輸送過程で NaCl は硫酸と反応し Na_2SO_4 として除去され、HCl が残る。したがって、海岸付近では Na が Cl に比べて多量になり、内陸部では逆に残余の Cl が多く降雪に取り込まれる。北極グリーンランドのコア試料からは南極内陸部とは逆に Cl に比べて過剰の Na の存在が報告されている。

海塩起源の場合、Na イオン濃度は Cl イオン濃度との間に次の関係がある。

$$[\text{Cl}^-] = 1.8[\text{Na}^+]$$

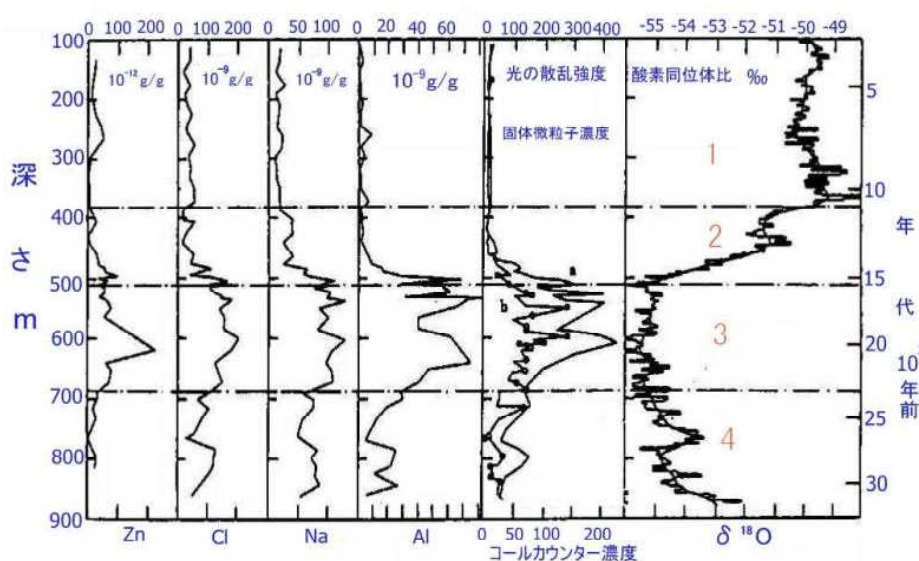


図 8.5 南極ドーム C(906m コア)の $\delta^{18}\text{O}$ と固体微粒子濃度

(Petit et al., 1981.; 「雪と氷」、南極の科学 4, 国立極地研究所)

海塩の輸送距離 d と濃度 C の関係は Toba(1964)によると、沿岸部での濃度 C_0 , 比例定数を A として、

$$C = C_0 \exp(-d/A) \quad (8.11)$$

となる。 C_0 は昭和基地近くの S16 地点の積雪の Na 濃度 270ppb にほぼ等しい。

ラドン ^{222}Rn (半減期 3.82 日、沸点 -61.8°C の気体)は土壌起源の放射性核種である。 ^7Be , ^{10}Be , ^{14}C , ^3He などは宇宙線が地球大気に流入したときに 2 次的に生成される核種である。

^{127}Cs や HTO などは、核実験などの副産物として大気中に流入した割合も大きい。

地表面にはほとんど存在せず、大気中に生成される物質として過酸化水素 H_2O_2 が挙げられる。 H_2O_2 は太陽から放射される紫外線によって大気中に生成されるため、日射による日変動が観測される。さらに太陽の放射強度には季節変化があるので、積雪層には積雪の堆積した季節に応じて H_2O_2 のきれいな年変動が見

られる。一般に積雪中の HTO やグロースベータ(gross β , β 線の総量)は宇宙線起源のものもあるが、人工放射能の寄与が大きくなっている。

大気を通して運ばれる物質としては

- ・中・低緯度の乾燥地帯からの土壌粒子
- ・南極の山岳地域やオアシスと呼ばれる露岸地帯からの土壌粒子
- ・火山起源の物質
- ・隕石(meteorite)
- ・宇宙塵(cosmic dust)

がある。

大気を通して運ばれる物質は隕石を除くと大きさ $10\mu\text{m}$ 以下のものが多い。汎地球規模の大気混濁度(atmospheric turbidity)のよい指標となる。個数濃度は

80 個/ $50\mu\text{L}$ ~ 450 個/ $50\mu\text{L}$

最小濃度には半年周期の変化が存在する。夏の 1~2 月、冬の 5~7 月に濃度が極大となり、3 月と 8~10 月に濃度が極小となる。微小固体粒子濃度の周期性は 1 年周期が多い。積雪の総 β 線量(gross β activity, 主に ^{90}Sr , 1955 年, 1965 年の核実験)も計測される。

低緯度側から輸送されてくる固体粒子の約 5%が暴風圏をぬけて南極にまで運ばれるが、ほとんどのものは 50°S 付近の暴風圏で降雨となって除去される。

地球起源以外の微小固体粒子

南極みずほ基地…積雪 310g を融解、濾過したのち 200 倍の光学顕微鏡で球状物質を計測したところ、直径 $3\mu\text{m}$ 以上のものが 166 個あった。これから全地球の年間降下量を見積もると 10^4t/a ($\text{t} = \text{トン}$)となった。

氷河は岩石の粉碎機械である。氷河が岩盤上をすべりながら移動するとき、氷河粘土中の炭酸カルシウムが溶けて、氷河から流れ出る水の pH は 1.0 ほどに高くなる。

8.6 電気伝導度 EC

降水(雨、雪)の電気伝導度 EC の値は地球環境の重要な指標であり、測定も容易なことからよく使われる。pH には酸性成分とアルカリ性成分が部分的に中和して、試料の汚染度の指標としての弱点があった。電気伝導度 EC 測定では陽イオンも陰イオンも電気伝導に加わり、中和作用がない。それゆえ、EC には両イオン成分濃度の絶対値が測定される利点があり、測定も極めて容易なことから環境汚染の有力な指標とされている。ただし、EC は氷の状態では測定されず、試料を溶かした液体について測定される。そのため、氷床などの目に見えない細かな層構造の検出などには難点があった。

そこで、開発されたのが二本の電極を直接氷試料の表面に走らせて電気抵抗(電極間を流れる電流)を測定する表面電気伝導度の測定である。火山灰や酸性物質などを含んだ層は大きな電気伝導度を示す。

8.7 融雪の化学

融雪水の溶存成分濃度は積雪中の濃度より高くなる。特に、融雪初期に高い。

日変化もする…朝方の融け始めに高濃度で、融雪水量が多くなる日中に低濃度になる。

積雪粒子の変態の過程で化学物質が粒子表面に析出する。

NO_3^- は日中の濃度が高く、夜間に低くなるが、 SO_4^{2-} は逆に日中の濃度が低く夜間に高くなる。

赤雪…は雪氷中で繁殖する微生物の働きによるものである。

ユスリカ、ソコミジンコ、ワムシ、クマムシ、トビムシ、コオリミミズ、藻類、バクテリア

雪氷藻類(snow algae)…赤雪、緑雪

Kol(1968)は 354 種もの藻類を雪氷中から見出した。雪氷中だけに見られる真の雪氷藻を 100 種記載している。その殆どはクラミナス科の単細胞緑藻であった。雪氷藻類の中には 5°C 以下の水温で光合成速度が最大になるものもある(Hoham, 1975)。赤雪を形成する藻類の赤い色素は積雪表面の強い紫外線から核

を守るための適応らしい。

DMS Dimethyl sulfide CH_3SCH_3

MSA Methanesulforic acid $\text{CH}_3\text{SSO}_3\text{H}$

8.8 氷に含まれた気泡から二酸化炭素濃度を決定

ハワイマウナロア観測所の測定の結果によると大気中の CO_2 濃度はどんどん増加している。現在 345ppm であるが、この調子でいくと 21 世紀後半には 600ppm に達すると懸念される。

CO_2 変動の気候に及ぼす影響を研究したイギリスの Tyndall は 1863 年大気組成のわずかな変化が気候変動をもたらす可能性を示唆した。 CO_2 の増加が気温に及ぼす影響を最初に数値計算したのはスウェーデンの化学者 Arrenius(1896)である。アレニウスは CO_2 濃度が倍増すると表面気温の上昇は 4~6 $^{\circ}\text{C}$ になるという結果を得た。

米国の地質学者 Chamerlain(1899)は氷河期と間氷期の変化が CO_2 濃度の変化によるのではないかとする仮説を提起した。

イギリスの工学者 Callender(1938)が工業活動による CO_2 の増加が気温に影響を及ぼす可能性を示唆した。1850~1940 年の全球平均温度の上昇はこのためではないかと考えた。

南極大陸やグリーンランドの氷床の中に閉じ込められた気泡の化学分析の結果によると、 CO_2 濃度は、この前の氷河期には 200ppm で今よりかなり少なかったらしい(A.H.Neftal, 1982)。

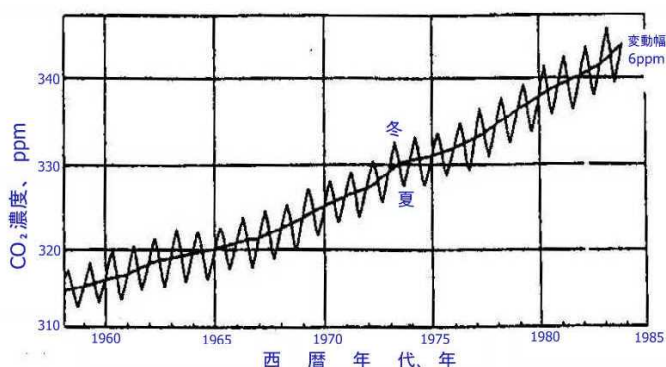


図 8.6 南極サイプル基地浅層氷床コアの CO_2 の濃度 (+印はマウナロアの観測値)
(高橋浩一郎、岡本和人編著、21 世紀の地球環境、NHK ブックス、1987)

表 8.1 歴史的な火山噴火

1982	El.Chichion (エルチチョン, 2225m, メキシコ, 3 - 5 月大噴火)
1980	St.Helens (セントヘレンス, 2500m, 米ワシントン州)
1970	Hekla (ヘクラ, アイスランド, 長さ 27km の火口列, 1947 年の噴火は高さ 27km)
1963	Agung (アグン, インドネシアバリ島, 3142m)
1947	Hekla (アイスランド)
1912	Katmai (カトマイ, アラスカ, 2047m, 噴出物 21km ³)
1883	Krakatau (クラカトウ島, インドネシアスンダ海峡, 813m, 大爆発で島消滅)
1815	Tambora (タンボラ, インドネシアスンバワ島, 2821m, 最大噴火)
1783	Laki (ラーキ, アイスランド, 853m, 長さ 25km の割れ目噴火)
1730 - 36	Lanzarote
1666	Unknown
1664	Pacaya
1641	Awe/Adiksasa (アウ, インドネシアサンギヘ島, 1320m)
1600	Unknown
1554	Raudubjallan

8.9 酸性雪

水素イオン濃度が pH4~5 の酸性の雲や雨が世界中で降っている。酸性雨・酸性雪が原因と見られる森林の衰退や枯死、銅像や石像など建造物の腐食、融雪水の流入による淡水魚のショック死、湖水の酸性化による湖沼生物の死滅などが世界の各地で進行し、国境を越えた地球環境問題としてクローズアップされている。

雪は雲の中で形成され、雲から降ってくる。酸性化した雪が降ることは、雲自体が酸性化しているからである。雲は大気中の水蒸気が凝縮して形成されるが、凝縮の核つまり「凝結核」として硫酸粒子や硝酸粒子、海塩核などが重要な役割を果たす。硫酸粒子は石炭や石油に含まれるイオウ成分が燃焼により酸化し、さらに排気ガスとして放出された後、大気中で変質して硫酸粒子(H_2SO_4)に変わっていく。一方、自動車のエンジンや航空機のエンジン内でガソリンと取り込まれた空気が燃焼する際の高温で空気中の窒素が酸化し、窒素酸化物が生成される。これが大気中に排気ガスとして放出され、硝酸粒子(H_2NO_3)に変わる。硫酸粒子も硝酸粒子も飽和水蒸気圧が低く、強い吸湿性をもつから、周囲の空気中に含まれる水蒸気を吸収して、微細な霧のような微水滴に変わっていく。この霧は非常に酸性度が強いから、腐食性も強い。霧がさらに周囲の水蒸気を集めると直径 5~10 μm の雲粒に成長し、酸性度も薄まっていく。上空に浮いている雲はこのような微水滴の集合体であるが、雲があっても雪や雨が降るとは限らない。通常の雨(冷たい雨)の場合、雲は過冷却しており、無数にある雲粒のごく一部が過冷却を破って凍結する。この凍結の引き金になるのが「氷晶核」である。

凝結核のうち硫酸粒子と硝酸粒子は酸性の雲を作るが、海水の飛沫から形成される海塩核は中性であって酸性の雲をつくらない。雲を凍結に導く氷晶核も多くの場合、酸性化とは関係がない。一個の雪結晶は100 万個程度の雲粒から構成される。雪結晶の成長が水蒸気の供給によって行われる場合、水蒸気は中性であるから、初めの凝結核のもつ酸性度は問題にならないほど希薄化される。地上で採取される雪結晶には雲粒付結晶が多く観察され、霰や雹も降る。霰や雹は雲粒が次々と凍り付いて粒状になったものであるから、雲と同じ成分、酸性度を示す。雲粒付結晶は「雲成分」と「水蒸気が凝固した成分」との複合であり、霰より酸性度が弱い。しかし、雲粒の付着が認められない雪結晶も酸性化している。

では、雲粒凍着のない雪結晶はどういう機構で酸性化しているのだろうか。その酸性化の機構は図 8.7 のように雲の中で雪結晶が大きくなるにつれ、やせ細った雲粒の一部が雪結晶に向かう水蒸気流に乗って結晶表面に運ばれ、結晶に付着し、結晶上に広がることによって、あるいは結晶表面に雲粒付結晶のように凍着するが結晶表面に広がったり、結晶の中に埋没することによって結晶を酸性化させていると考えられる。



図 8.7 雪結晶酸性化の機構

やせ細る雲粒は酸性度が強くなって行くから、その雲粒の飽和水蒸気圧も徐々に低くなっていく。氷の飽和水蒸気圧と同じ値まで低くなれば、やせ細った雲粒は成長しつつある雪結晶と共存し、もはや収縮も成長もできない。雪結晶の成長過程ではそのような雲粒が無数に形成されるわけで、その雲粒が空気中を移動して結晶に付着すると考えられる。この雲粒は小さいから結晶に衝突したとき、結晶表面を滑るように移動し、水滴の姿が消えてしまう。やせ細った中でもごく一部の大きめの水滴は結晶に凍着後にも一時的に水滴(氷球)の形を留めるが、後から後から結晶表面に降り注ぐ水蒸気の中に埋まってしまう。あるいは焼結によって雪結晶に飲み込まれていくこともあるであろう。この一時氷球の形をとった雲粒は溶解している空気成分が凍結の際

に析出して、微細な気泡を形成する。この気泡は氷球が埋まった後も球形を保ち、図 8.8 に示す写真のように痕跡となって残る。

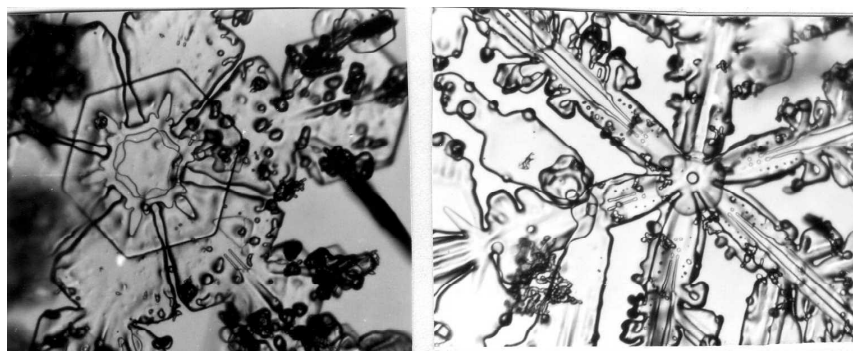


図 8.8 雪結晶に付着した氷球、結晶内部の空洞

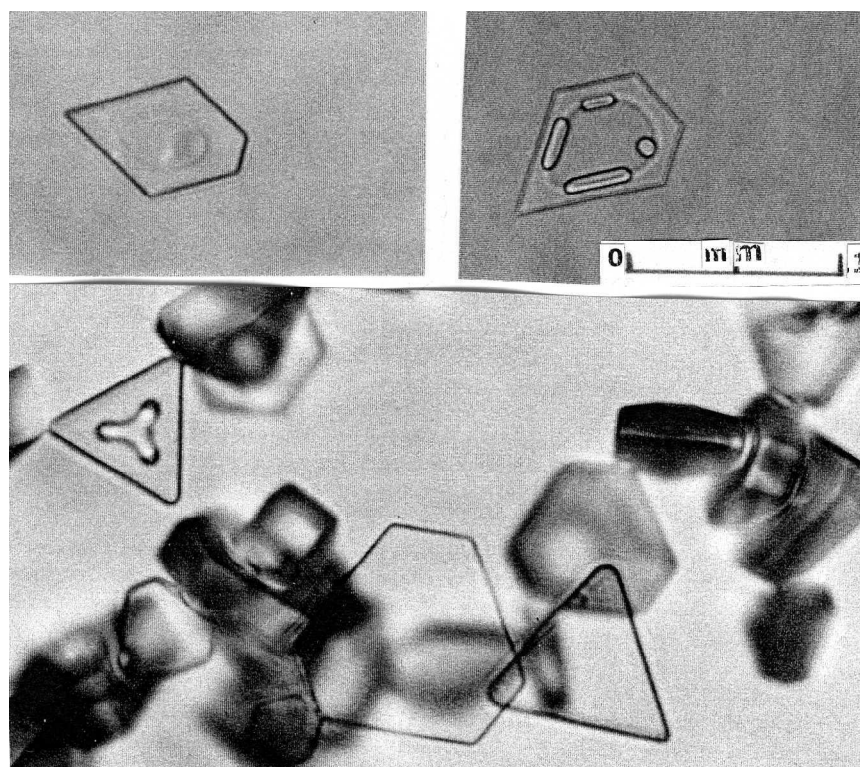


図 8.9 人工の酸性の雲（硝酸や硫酸を含む雲）から発生した奇形雪結晶

超音波加湿器はちょうど雲粒サイズの微水滴を作る。したがって、母水の硫酸や硝酸濃度を天然の雲に相当する pH4 あるいは pH5 に調合して注ぐと、人工的に酸性の雲が実現される。 -10°C あるいは -20°C の低温実験室内に大型ポリエチレン袋で密閉空間を作り、酸性の雲を発生させる。その雲から降った雪結晶を観察すると図 8.10 に示す様々の結晶形が観察された。六角形と異なる三角形結晶、五角形結晶は、側面のうち三方向あるいは一方向の成長が阻害されている。六角形結晶の一つの側面に衝突したやせ細った雲粒群がその上面に膜状に広がったとすると、結晶側面の一つが平滑面になり、水蒸気の凝結係数は非常に小さいものになる。そのため成長が阻害される。

図 8.10 に天然の降雪中に発見された奇形雪を示す。図に示された結晶の形状は従来の雪結晶の形状からは想像を絶する奇形である。なぜ、またどのような機構でこのような奇妙な結晶が形成されたのか謎である。とはいえ、環境問題が国際社会化していることから、これらの奇形雪は人々が日々呼吸する大気の危険性を警告するものとも受け取れる。

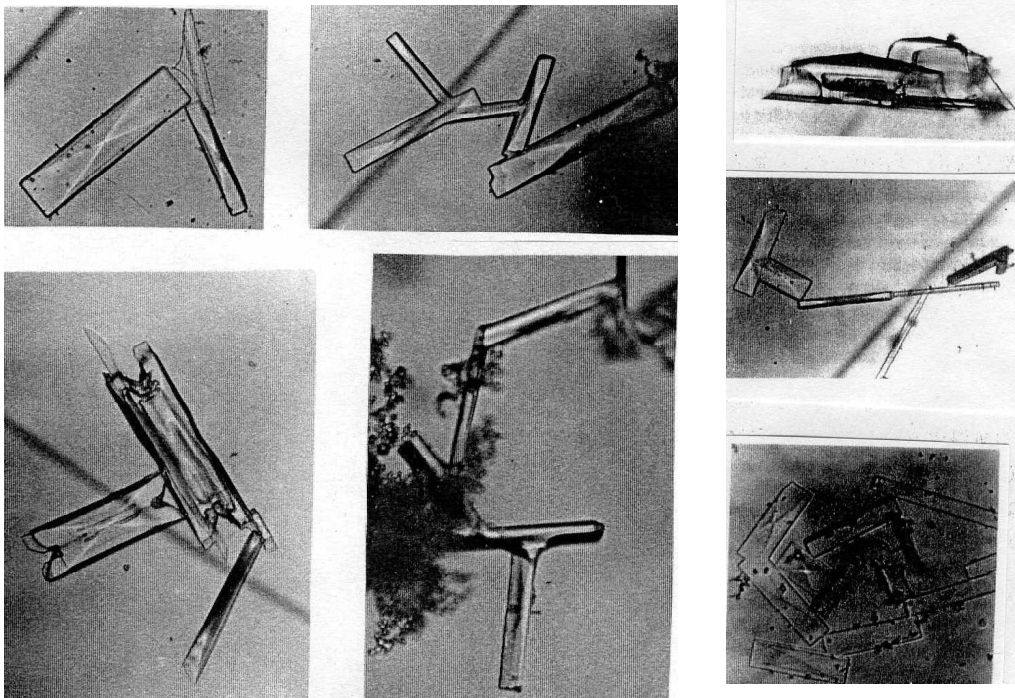
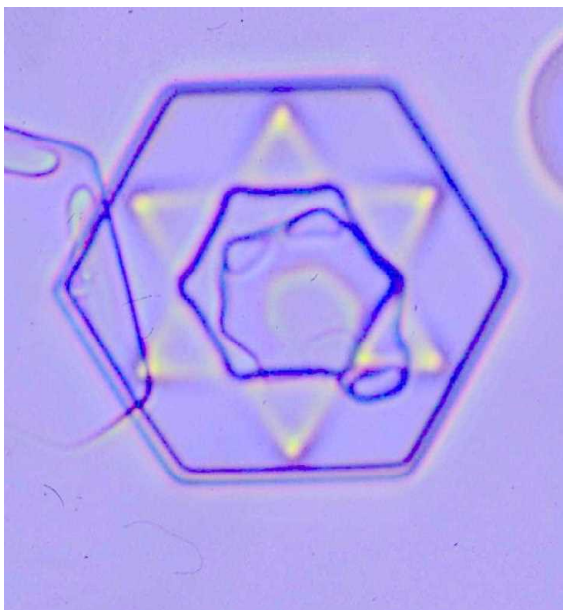
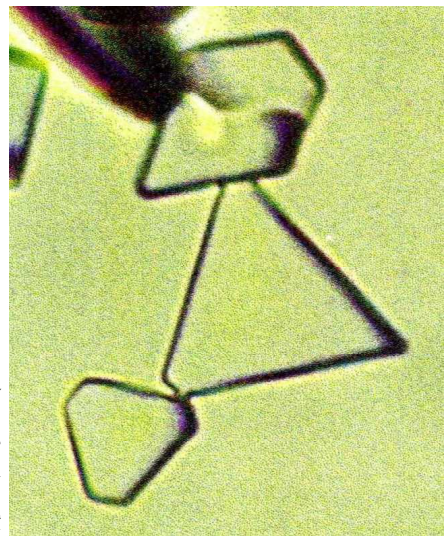
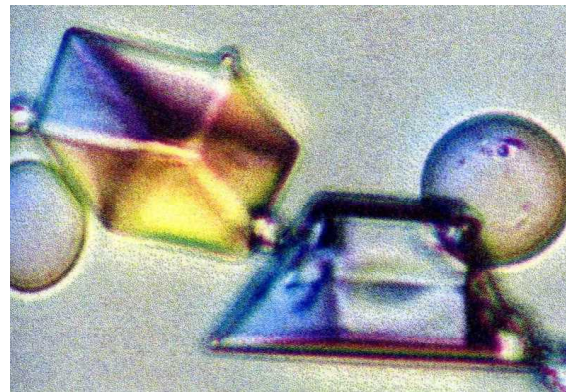


図 8.10 天然の降雪結晶中に見つかった奇形雪(富山市の降雪)



人工降雪結晶中に見出された畸形雪



8.10 水素イオン濃度 pH

純水に少量の塩酸(HCl)を溶かす。HCl は完全に水素イオン(H^+)と塩素イオン(Cl^-)に分かれる。同様に、純水に水酸化ナトリウム(NaOH)を溶かすと、ナトリウムイオン(Na^+)と水酸イオン(OH^-)に分かれる。塩酸が酸性を示すのは水素イオン(H^+)のためであり、水酸化ナトリウムがアルカリ性を示すのは水酸イオン(OH^-)のためである。

純水そのものも微量の水分子が水素イオンと水酸イオンに分かれている。精密な測定によると 25℃で水素イオンと水酸イオンの数は等しく、

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l} \quad (8.12)$$

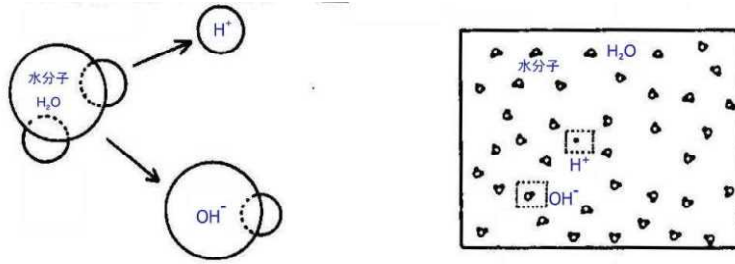


図 8.11 水分子から水素イオンと水酸イオンの形成

純水は水分子 5.6 億個に 1 組の水素イオンと水酸イオンを含む

そこで、水素イオン濃度が 10^{-7} mol/l より大きいものを酸性、それより小さいものをアルカリ性(塩基性)と分類している。

表 8.2 各種液体の水素イオン濃度指数 pH

液体	pH	液 体	pH
毎水	7.0~7.5	尿	5~8
血漿	7.4	細胞内液	6.1~6.9
胃液	1.2~3.0	トマトジュース	4.3
唾液	6.4~6.9	レモンジュース	2.3
牛乳	6.6	コーラ	2.8

1909 年デンマークのセーレンセンは pH という次式で示される簡単な酸・アルカリの濃度の表示法を提案した。

$$\text{pH} = \log(1/[\text{H}^+]) = -\log[\text{H}^+]$$

(8.13)

試料水 1 l 中の H^+ イオンのモル数(イオンの個数/アボガドロ数)の(逆数の)対数を表示法とする式(8.12)で示される pH が今日広く使われている。いくつかの液体の pH を表 8.2 に挙げた。海水は殆ど中性である。胃液は $\text{pH} = 1.2 \sim 3$ の強い酸である。飲料ではトマトジュースやレモンジュースは最強の酸性雪・酸性雨に匹敵するかそれより強い酸性になっている。

雨滴や雪どけ水に対しては、pH 測定の操作過程で大気中の二酸化炭素が溶けるため、pH の値を変える。試料水は大気に触れ、大気中の CO_2 が溶けるため、雪の pH が正確に測定されるとは限らない。

表 8.3 水に対する気体の溶解度, g/(100g の水)

気 体	H_2	N_2	O_2	CO_2	Cl_2	SO_2	CH_4
溶解度	0.000156	0.00175	0.00393	0.1449	0.641	9.41	0.00209

pH4 の雨(雪)を考えよう。

これは、定義によって、 $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ mol/l}$ である。

雲粒の大きさを半径 $r = 10 \mu\text{m}$ とすると、雲粒の体積 V は

$$V = (4/3) \pi r^3 = 4 \times 10^{-15} \text{ m}^3 [= 4 \times 10^{-12} \text{ l}] \quad (8.14)$$

1 mol は 6×10^{23} 個の分子を含むから、雲粒の $4 \times 10^{-15} \text{ m}^3$ に含まれる水素イオンは $4 \times 10^{-16} \text{ mol}$ に相当し、雲粒は 2.4×10^8 個の H^+ イオンを含むことになる。

いま、pH4 の雲粒が H_2SO_4 の凝結核に純水が溶けることによって出来ていると仮定すると、1 分子当た

り、硫酸は 2H^+ イオンを作るから、半径 $10\mu\text{m}$ の雲粒には $2 \times 10^{-16}\text{mol}$ の硫酸分子が溶けていることになる。硫酸の分子量は 98g/mol であるから、 $2 \times 10^{-14}\text{g}$ の硫酸に相当する。硫酸の濃度であらわすと、

$$(2 \times 10^{-14}\text{g}) / (4 \times 10^{-12} \times 10^3\text{g}) = 0.5 \times 10^{-5} (= 0.5 \times 10^{-3} \%) \quad (8.15)$$

ということになる。

$2 \times 10^{-14}\text{g}$ の硫酸液滴の大きさを考えよう。硫酸の密度は $1.83 \times 10^3\text{kg/m}^3$ なので、硫酸の体積は $1.1 \times 10^{-11}\text{mm}^3$ である。液滴に置きかえると半径 $1.4 \times 10^{-4}\text{mm} (= 0.14\mu\text{m})$ に相当する。凝結核から成長した雲粒が半径 $1\mu\text{m}$ に成長した段階を考えよう。この雲粒の体積は硫酸の体積の 364 倍なので、濃度は 0.55% になる。

10°C のときの純水の飽和水蒸気圧は 9.2mmHg であり、0.55% の硫酸水溶液の飽和水蒸気圧は 8.98mmHg である。その差 0.22mmHg は、 -10°C における氷と過冷却水の飽和水蒸気圧差 0.22mmHg に等しい。したがって、この段階では硫酸を含む微水滴は雲中での雪結晶の成長と同じような速さで生長するものと考えてよいであろう。

8.11 大気中の二酸化炭素濃度と平衡する水の pH について

純水の pH は 7 であるが、実測される純水の pH は空気中の二酸化炭素が溶けて、 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ となって、水素イオンが形成されるため、pH が 5.6 となる。

そこで、pH 5.6 以下の降水を酸性雨、酸性雪と呼んでいる。

CO_2 の水に対する溶解度は 1 気圧、 20°C で 1kg の水に対し 0.88t/kg なので、モル濃度で表すと

$$(0.88\text{t/kg})(22.4\text{t/mol}) = 0.039\text{mol/kg} \quad (8.16)$$

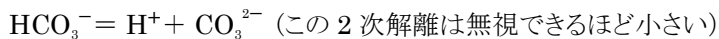
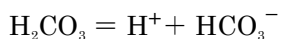
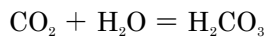
となり、水 1kg 当たり 0.39mol の CO_2 が溶けている。

大気中の二酸化炭素濃度(体積比)は 0.03% なので、大気中での CO_2 の分圧は

$$[22.4\text{t}(0.03/100)] / (22.4\text{t/気圧}) = 0.0003\text{気圧} \quad (8.17)$$

となる。水に対する気体の溶解度はヘンリーの法則によって、圧力に比例するから、水 1kg に溶解する CO_2 の量は

$$[0.039\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{気圧})](0.0003\text{気圧}) = 1.17 \times 10^{-5}\text{mol/kg(水)}$$



$$K = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$k = 4.45 \times 10^{-7}, [\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.17 \times 10^{-5}\text{mol/kg}$$

$$[\text{H}^+] = [(4.45 \times 10^{-7})(1.17 \times 10^{-5})]^{1/2} = 2.28 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(2.28 \times 10^{-6}) = 5.6$$

以上から、大気中の二酸化炭素と平衡にある純水の pH が 5.6 となる。

8.12 除湿器等の利用, 大気環境の連続計測

雨や雪は雲から降ってくるのだから、環境計測として広く利用されている雨や雪の pH, 導電率(電気伝導度), 含有イオン成分の計測は雲の環境計測を行っているようなものである。雨や雪解け水は大地を潤し、植物や湖沼生物にとって重要であるから、特に、pH は重要である。

人間や動物は呼吸を通して大気を体内に取り入れる。その大気が酸性化し、酸性雪・酸性雨が降っている。そういう意味では降水の化学計測は重要である。ここでは、家庭用に用いられる除湿器が大気から雨を降らせ、連続した大気環境の計測を可能にすることを述べる。しかし、もっと重要なのは人間が直接呼吸している大気そのものの化学組成である。

除湿器の内部の冷却フィンの間を空気が通過する際に雲物理過程が生ずる。空気中の凝結核に水蒸気が付着し、雲粒が発生する。発生した雲粒はフィンの隙間を通過する際にフィンに衝突し、フィン上に膜状に

広がり、あるいは水滴状となって、重力に引かれて採水器に集まる。このようにして、採取された液体の水の

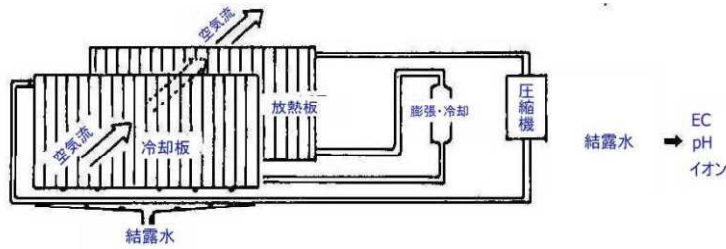


図 8.12 除湿器による大気環境計測

pH や EC、含有イオンを調べることができる。

固定点での連続計測を行えば、人間活動のサイクルが環境情報の変化となって検出される。また、自動車道路の風上と風下で同時測定を行えば、自動車の排気ガスの影響を検出できるであろう。海岸、都市部、山麓、山頂などで比較測定を行えば、大気汚染度の違いを検出できる。高層ビルの 1 階、高層階の比較測定から大気汚染の垂直構造に関する情報も得られるであろう。このように、複数の除湿器の利用は面的立体的あるいは生活空間の大気環境に関する情報を得るのに役立つ。

除湿器の代わりに液体窒素や寒剤の入った容器（たとえば、フラスコ）の外側に霜を発生させれば、それは空気中から雪結晶を成長させるのに似ている。

これら、人工降雨や人工霜(雪)の pH や導電率(EC)測定から明らかにされたことの一つは、得られた水の pH は中性に近く、EC は一桁($\mu\text{S}/\text{cm}$)台と極めて綺麗だったことである。その水に人間活動を反映する EC の日変動も検出された。

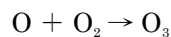
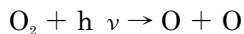
8.13 オゾン

イギリスのハーマンが雑誌 Nature に発表した。21 世に入って南極上空のオゾンが急速に減ってきている。

紫外線 A 200nm 無害

B 280 - 320nm 有害(皮膚癌、或る種の植物の死滅)

C 320nm 以上 問題は少ない



フロンや N_2O が触媒として働くと O_3 の生成が変わる。

太陽光の吸収から大気中のオゾン量を推定している。

ドブソンユニット ($\text{m}\cdot\text{atm}\cdot\text{cm}$) 全オゾン量を 1 気圧に換算する。

オゾンの量が何 cm になるか 例えば、400 という値は 0.4cm に当たる。

南極大気の O_3 量が 200 ぐらいと大変少ない。オゾンは太陽光に含まれる有害な紫外線を吸収するから、大気中のオゾン量が減ると地表に直達する有害な紫外線が増え危険である。

補足 A 同位体比の測定

酸素同位体比や水素同位体比はどのように決定されるのであろうか。疑問を抱く読者が多いと思う。

水素同位体比 δD の値は質量数 2 の水素分子 H_2 と質量数 3 の水素分子 HD の比の測定から決定されるのであろうか。それとも、水素原子 H と重水素原子 D の比の測定から決定されるのであろうか。このような疑問を抱く読者に従来の教科書は答えていないように思う。

酸素同位体比の測定に関しても同様の疑問が付きまとう。酸素原子の比から決定されるのか、酸素分子が使われるのか、それとも別の酸素を含む分子が使われるのかも疑問になる。

氷は溶かすと水になる。水から酸素を取り除き、水素だけを得るのに、水蒸気を高温の亜鉛などに通して分離が行われる。酸素原子が亜鉛に結合(酸化)し、水素ガスが残る。この水素ガス(水素分子)を質量分析計に挿入すると、イオン化された水素が電場 E で加速される。分子の質量を m 、電荷を e とすると、 eE/m の加速度を受け、速度 v に加速される。次に、このイオンを磁束密度 B の磁場に入れると、 v と B に直角方向に $e(v \times B)/m$ の加速度を受けて分子の飛行軌道が湾曲する。

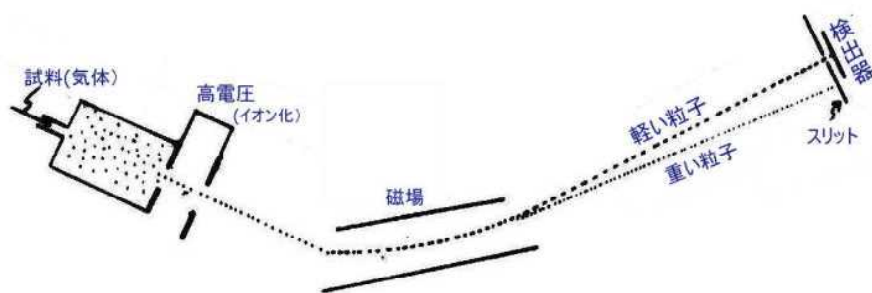


図 8.13 質量分析計(富山大学故佐竹・張研究室)

質量の小さいものほど湾曲度が大きい。このようにして、 HD は中心軸に近い方に、 H_2 は中心軸から遠い方に分離される。水素分子はイオン化しているから、センサーに流れる電流の大小から到達した分子数の大小(つまり濃度比)を判別でき、 δD の値が決定される。

しかし、酸素同位体の測定に関しては、試料の水から水素を除去し、酸素分子を取り出すのが難しい。実際の測定では、二酸化炭素の充満した容器中に試料水を入れる。大気は酸素を含むから、この場合、試料容器の内部は大気を含まず、大気から遮断されている(真空の容器中に CO_2 や試料水が挿入される)。二酸化炭素 CO_2 は水に溶け、炭酸イオン CO_3^{2-} となる。一方、水面から水蒸気や CO_2 の蒸発とガス層から水面へ水蒸気や CO_2 の溶解が相互に繰り返される結果、 ^{16}O と ^{18}O について同位体平衡に到達する。質量分析には CO_2 ガスが挿入されるから、普通の酸素は質量数 44 の位置に現れ、 ^{18}O を含む酸素は質量数 46 の位置に現れる。つまり、 $\delta ^{18}O$ の測定に当たっては、試料水中の ^{18}O が同位体平衡を保つように二酸化炭素を構成する酸素に置換され、二酸化炭素同位体比から決定されるというわけである。

補足 B イオンクロマトグラフ

雪や氷に含まれるイオン成分は溶かして、水はそのまま含有イオン成分が測定される。ここに紹介するダイオネクス社製の DX-120 は溶解液を交換することによって陽イオンと陰イオンの測定が可能である。はじめに全試料の陰イオン濃度を測定し、次いで溶離液を交換して陽イオンの測定を行う。カラムの中でイオン成分が分離されていく。一回の測定に 12 分程度を要し、一つの測定が終了したら次の試料(約 1ml)を注入し、分析を繰り返す。

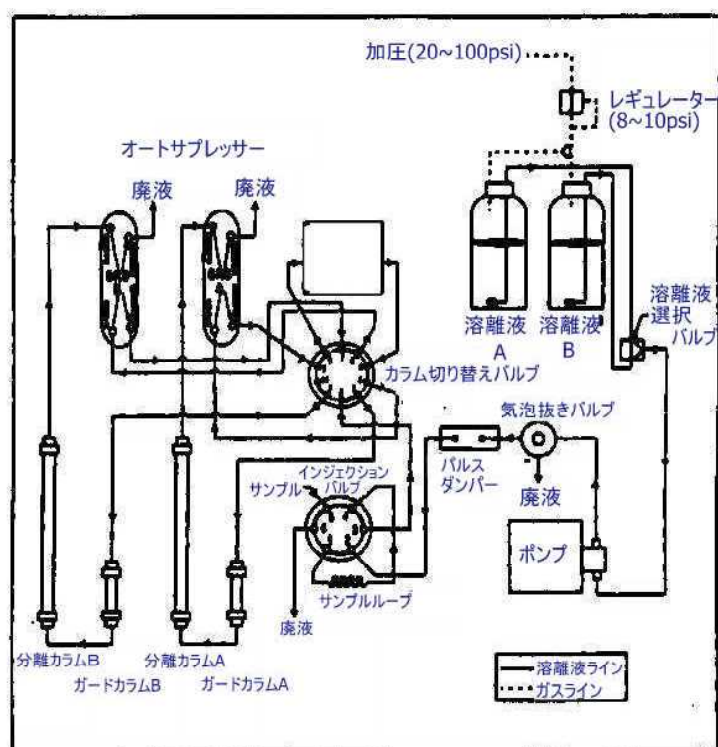


図 8.14 イオンクロマトグラフ(富山大学地球科学科)

図 8.14 はイオンクロマトグラフの流路図である。サンプルインジェクションバルブに標準液 1ml を注入すると、液は分離カラム、オートプレッサー、電気伝導度セルを通り、図 8.15 のような検量曲線が得られる。試料注入からの経過時間がイオン成分を与え、各ピークの面積が濃度を与える。

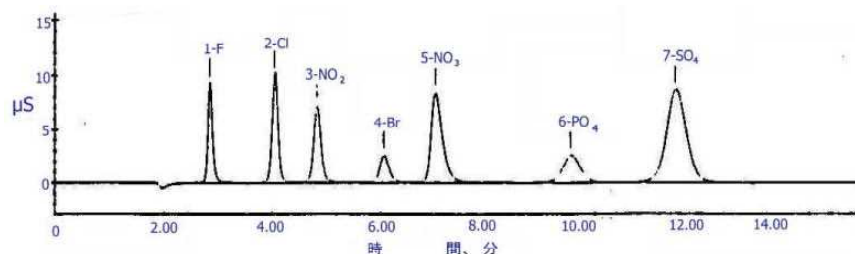


図 8.15 陰イオン標準液の記録例

(F^- 5mg/l, Cl^- 10mg/l, NO_2^- 15mg/l, Br^- 10mg/l, NO_3^- 30mg/l, PO_4^{3-} 30mg/l, SO_4^{2-} 40mg/l)
 F^- : NaF, Cl^- : NaCl, NO_2^- : $NaNO_2$, Br^- : KBr, NO_3^- : KNO_3 , PO_4^{3-} : KH_2PO_4 , SO_4^{2-} : Na_2SO_4

陽イオン標準混合液 II(50ml)には Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{++} , Mg^{++} が含まれる。

補足 C 水素イオン濃度 pH の測定法

雪の水素イオン濃度は固形のままでは測定できないので、雪を溶かした水の水素イオン濃度 pH が測定される。この測定には電位差測定法および比色測定法の二つがよく使われる。

pH メーターによる測定は電位差測定法であり、パックテストは比色測定法である。電位差測定法は被検液で作った水素電極を標準水素電極または甘こう電極と組み合わせて電池とし、その起電力を測定するものである。この方法の一つにガラス電極および精密測定用のガラス複合電極を用いる方法がある。

ガラス複合電極では、水素イオン濃度を異にする二つの溶液が厚さ 0.025mm 程度の薄い膜で分離されている。この膜を通じて生ずる電位差が 2 種の溶液の水素イオン濃度の比の対数に相当することが利用される。電位差を測定し、両溶液の一方の水素イオン濃度を知れば、他の溶液の水素イオン濃度が求められる。

表 8.4 pH と起電力

水溶液	pH	起電力
X	pH(X)	E_x
S	pH(s)	E_s

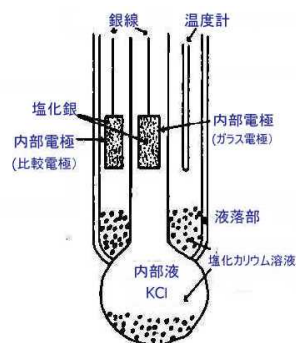


図 8.16 pH メーター

ガラス電極は中央の参照電極とガラス電極との間に発生する起電力から求められる。ガラス電極の内側には KCl の飽和溶液があり、電極の外側には試料水がある。今、試料として、二種類の水溶液 X, S を用意し、その pH を pH(X), pH(S), 起電力を E_x , E_s としよう。このとき二つの溶液の差は

$$\text{pH}(X) - \text{pH}(S) = (E_x - E_s) / (2.303RT/F) \quad (8.C1)$$

で表される。

ただし、R は気体定数 ($8.31\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), T は水溶液の温度(K), F はファラデー定数($9.6 \times 10^4 \text{C/mol}$)である。起電力 E の単位 V は J/C(C はクーロン)に等しい。

いま、pH が既知の標準溶液 S_1 (例えば、フタル酸塩 pH 標準液 pH = 4.01)と S_2 (例えば、中性リン酸塩 pH 標準液 pH = 6.86)を用意し、その起電力が E_1 および E_2 であったとする。未知の試料(水溶液)の pH を pH(X), 起電力を E_x とすると、これらの間の関係は

$$[\text{pH}(X) - \text{pH}(S_1)] / [\text{pH}(S_2) - \text{pH}(S_1)] = (E_x - E_1) / (E_2 - E_1) \quad (8.C2)$$

となるので、これで目盛の校正が行われる。

pH が 1 の変化に対するガラス電極の電位変化(mV/pH)が理論値 [$2.3RT/F/\text{pH}$ が 25°C で 0.059mV/pH]に一致するためには、ガラス電極が清浄な表面を持ち、水と馴染んでいなければならない。このため、初めて使用する電極あるいは乾燥した電極は水中に数日間浸漬しておく必要がある。

比色測定法は pH の変化に応じて、その色調が少しずつ変わる色素指示薬を利用して、pH を決めるものである。パックテスト BCG はブロムクレゾール・グリーン(tetrabromo-m-cresol sulfonphthalein)の色素を使用している、