

水の氷化プロセスにおける NMR 縦緩和率

低温物性研究室 A9974043 佐伯 寛世

【はじめに】水の氷化過程は、実験的・理論的に未だ明らかになっていない。氷化の計算機シミュレーション(MD)が初めて成功し Nature 誌に掲載されたのは 2002 年である。なぜ難しいかと言うと、固相での水素原子位置の自由度による残留エントロピーが非常に大きいため、等自由エネルギー面が複雑だからである。実験的にも氷化プロセスにおいて一旦クラスレート(ナノサイズ凝集物)が生成されてから全体が凍るという可能性が最近報告されているが、詳しいことはわかっていない。本研究のねらいは融点近傍におけるクラスレートの存在の有無を NMR を使って直接確かめようというものである。

一般に融解・凝固のような一次相転移では、転移温度付近における系の揺らぎ(臨界揺らぎ)は小さく、従って NMR の縦緩和の臨界発散もほとんど起こらないと言われている。しかし、クラスレートのようなマイクロな凝集物が生成されている場合、その回転運動の周波数が NMR 共鳴周波数と一致するところで、縦緩和の発散が期待される(BPP 機構)。これを検出できれば、クラスレート生成の有無を直接確かめられるというのが本研究の着眼点である。

【実験】水における ^1H 核の NMR 信号を、0.6 テスラの磁場中でパルス法で測定した。縦緩和率 T_1^{-1} は、測定間隔 τ を 10msec から 20sec まで変えながら、FID 振動信号の FFT から求めた信号強度の変化をプロットして求めた(繰り返し法)。精密な温度制御を行うため、三重の真空デュワーを用い、最外槽のみに液体窒素を導入し、最内槽のシールド管に取り付けたヒータと白金温度計で PID 制御を行った(図 1)。また、氷化が起こったかどうかを、誘電率の変化から捉えるために、インピーダンスアナライザを用いて NMR ピックアップコイルの共振周波数及び Q 値をモニタした。

【結果及び考察】図 2 に示すように核磁化の熱平衡値への回復を示す緩和曲線を指数関数にフィットさせ縦緩和率 T_1^{-1} を求めた。その温度依存性を図 3 に示す。温度を下げると上昇して行くが、これは H_2O 分子の内外でのプロトンの交換速度が遅くなり、NMR の共鳴周波数に近づいて行っていることを示している。0 近傍での有意な発散は検出されていない。また、一次相転移に特有なジャンプも誤差の範囲で見られていない。これは Hindman(1972)による過去の報告とも確かに一致しており、プロトンの局所的な移動は殆ど氷化の前後で変化しないことを示している。

なお、氷点近傍 (± 20) におけるピックアップコイルの共振周波数の有意な変化は検出できなかった。ピックアップコイルを経由したモニタでは比誘電率の変化 ($k_{\text{water}} \approx 88.1$, $k_{\text{ice}}^{\text{lc}} \approx 91$, $k_{\text{ice}}^{\text{hc}} \approx 105$) は捉えられず、対向極板によって誘電率の直接測定が必要だったと考えられる。

