

世界に先駆けて成功した「秩序氷」の実現が、相次いで2つの新聞で紹介された。本頁の記事は大阪大学新聞会発行の「大阪大学新聞」第130号（昭和60年1月20日発行）第5面に掲載されたものであり、次頁の記事は、朝日新聞夕刊（昭和61年8月13日発行）第5面の科学欄に掲載されたものである（転載許可を得て再録）。

今、研究室で

最前線の人たち

□7□

理・化学・菅研究室

熱力学の概念

それは一度エネルギーとして使えないものであるから、たとって、エネルギーを交換するたびにエントロピーは増える。

十年ほど前のオイル・ショック以来、地球のエネルギー資源は有限という認識が広く一般に浸透したが、同時に、その資源問題に関連して「エントロピー」なるものへの関心もわかに高まってきた。そもそも、エントロピーとは何か、その由来をたずねると、ヨーロッパ近代の産業革命に始まる熱力学分野で生まれた概念で、物質の熱力学的性質を表す量の一つである。例えば、暖房のためにストーブで石油を燃やすと、石油に含まれていた化学エネルギーは、熱、排気ガス、水蒸気などに交換するが、エネルギー総量には変化がない（エネルギー保存の法則）。しかし、その排気ガスや水蒸気をいかに集めても、もはや暖房用には使えない。なぜかという、石油が排気ガスや水蒸気に変化する時にエントロピーを発生するのが、

エントロピー

三代続く独自の道 氷の相転移に世界初成功



菅 宏 教授

し、その総量は確実に増大していく（エントロピー増大の法則）。つまり、エントロピーの小さな良質のエネルギーを消費していったら、それはよりエントロピーの大きい悪質のエネルギーとなる。最後にはエネルギーとして使えなくなる。そこで「人類は全滅する」といった議論が出てくるわけだ。

世界で初めての氷

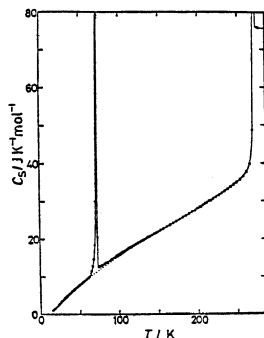
と云う管研は、このエントロピーの定量的測定の高精度化を実験目標の一つとして追求している。この研究は物理化学第一講座の初代教授・田嶋貞氏（故人、文化勲章受章者）からスタートし、二代目の関集三氏（名誉教授）に引き継がれ、今一歩すすめるもので、この時、熱容量の大きな変化が起こる。分子の配列や配向が

それとともかく、絶対零度の物質のエントロピーがゼロというのば、よく知られた科学知識である。この時の物質は完全な結晶状態で、分子配列に全く乱れがない。温度を上げていくにつれて、配列や配向に乱れが生じ、エントロピーは増大していく。そこからエントロピーを秩序のなさ（無秩序性）と結びつけて考えれば、エントロピー増大の法則は「形あるものは必ず壊れる」ということになる。

り、吸大のエネルギーは研究分野の一つと言える。一九七九年に付属化学熱学実験施設（現在菅施設）が十年時限で設置された。研究に必要と一層力が入っている。これはこの間に究表されたもののうち、世界的な評価を受けた成果の一つを紹介しよう。

クリスタル（結晶）の語源にもなっている水には、温度と圧力によっていく種類もの結晶があることが知られているが、大気圧下で最も安定な六方晶水（氷I）は絶対零度（氷I）は絶対零度でも若干の残余エントロピーがあることが約五十年前実験的に確認され、エントロピー零の完結品はこれまで得られていなかった。その完全なる結晶を作るのに、管研が成功したのである。

体へ液体から固体への変化も、相転移の一種と見なすことができる。ほとんどの物質は固体となつてから相転移現象があるのだが、水の場合はそれが無い。その理由は、水が相転移を超すには数十年前から数百年という長い時間を要するのだから、実験には時間的な制約があつて急速に冷却せざるを得ないため、相転移を超す前の分子配列のまま「凍り付く」というままからである。絶対零度で残余エントロピーがあるのもこの理由による。時間的制約を克服するため、菅教授のグループは水にごく微量の不純物（水酸化カリウムなど）を混入することによって分子運動を早め、相転移に要する時間を約三日というところまで短縮した。この試料を用いて実験を行った結果、絶対零度七十七ケルビン付近で見事な相転移現象の起つていたことが確認された。この温度で相転移「す」と語っている。



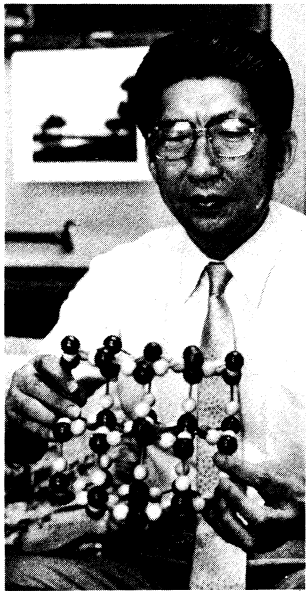
KOHドープ氷試料の熱容量と相転移現象（72K）

時間のかかる実験

菅教授は「こういう時間のかかる実験の分野を、よく日本人は嫌う傾向があります。しかし私たちが約半世紀経てきた研究の成果として、エントロピーに関するアーキは、いよいよ外国に問い合せなくても、極めて正確なものが我々の中に存在するようになりました。この分野は吸大独自のユニークな分野であり、大いに期待をされています。今後の実験施設に整えられた残り五年間で、いろいろな成果を上げ、物質とエネルギー・エントロピーの関わりを定量化する研究を推進させていくことを願っています」と語っている。

『玄幻の水』が作っていた

阪大・菅教授グループ成功



原子模型を使って「秩序氷」が
できることを説明する菅宏教授
＝大阪府豊中市の阪大理学部で

酸素も水素も規則的に結晶

水を冷やすと、結晶化して零度で氷になる。この結晶を上から見ると、ハチの巣のように正

器から取り出せないので詳しい性質は分かっていないが、赤外線吸収の仕方などに違いがある。

ふつうの水が酸素だけ規則的に並んだ結晶なのに対し、この新しい氷は、水素も規則的なので、仮に「秩序氷」（ちつじょおおり）と名づけられた。容

酸素化してでなく、水素も規則的に並んだ「幻の水」を作り、大阪大理学部の菅教授（物理化学）のグループが成功した。この「雪」の水は、一気圧のとき、零下100度（摂氏）以下で数千年ほつておくと、氷と雪とを区別することができない。地球上には存在しなかった。菅さんたちは、特別な氷を生じて一週間「作り出した」といふ条件がないためだ。

まづ、このため、電気力で、一つの酸素にくつつき、最終的に一方の酸素個と水蒸一個という落ち着いた状態の秩序水になる

六角形がすき間なく並んだようになっている。それぞれの頂点に酸素があり、一つおきに同じ平面の上に乗っている。

いわれ、同じ平面にある四つの酸素が、ひし形になっている部分(図の点線)を最小単位にした繰り返しになっている。水素は、隣同士の二つの酸素の間

を自由に動き回っているため、決まった位置がなく、結晶を考へる上では影響を与えない。

り、結晶を作る。こうなると、結晶の最小単位は、これまでのひし形ではなく、長方形(実線)になってしまふ。このような結晶は、斜方晶系と呼ばれる。

管さんたちは、水分子数万个に水酸化カリウム分子一個の割合で混ぜて凍らせ、零下二〇〇度以下で保存すると、秩序水が簡単にできることを発見、一週

水酸化カリを
使い一週間で

零下200度

計算だと数千年がかり
木星の衛星には存在か

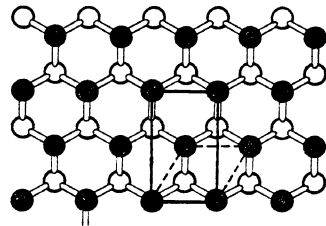
に成功した。このように短時間で秩序氷ができるのは、水素が酸素と結びついたり、離れたりする速度が非常に早まり、結果的に時間が短縮されるからだ。

氷の相転移

キーワード

上から見た氷の結晶

●○は酸素 ●が同じ平面の上にあり
○は少し下がった別の平面上にある



繰り返しの最小単位が点線から実線
(秩序氷) のように変わる

結晶の性質がガラッと変わる（相転移）、水素は、二つの酸を動いている水素が動けなくなってきた時、どちらの酸素にくっつくか、温度が下がりが、二つの酸素間

菅さんは「土星や木星の衛星の表面は氷に覆われていて、長い間、低温にさらされている。この氷は秩序氷の可能性があり」と話している。

とが証明された。中性子線の影響から水素が規則正しく並んでいることが分かっている。秩序水を冷やしていくと、エントロピーが零になることも確かめられた。

たり八〇度の熱を吸収する。同様に秩序氷を温めると、零下二〇〇度で、約五割の熱を吸収して、ぶつちの氷になることが測

する速度が非常に早まり、結果的に時間が短縮されるからだ。

間で七〇%を秩序氷にすることに成功した。このように短時間で秩序氷ができるのは、水素が

管さんたちは、水分子数万个に水酸化カリウム分子一個の割合で混ぜて凍らせ、零下二〇〇度以下で保存すると、秩序水が簡単にできることを発見、一週

キーワード

また、カナダやソ連のツンドラ地帯には、石油を含んだ特殊な結晶の水（気体水和物）が大量に埋蔵されており、エネルギーとして注目されている。

て十番目の精霊があることを警告。蒼さんたちが見つけた秩序は、蒼は十一番目だが、一気圧のもとは、ふつうの水に次ぎ二番目になる。百万気圧以上の高圧にすれば、まだまだ通った相があり、金属のような性質の水もありそうだ、という。

は、主に高圧下で九種類の相があり、それぞれ転移することが分かった。さらに八四年、米国のA・ポリアンが四十四気圧

いによっていくものがある。X線で結晶構造を決定できるように、一九三〇年代から、次々に違った氷の結晶が確認された。1961年、水と

気になるなど、状態が変わるのが相転移で、この時、熱を吸収したり、放出したりする。

水を加熱すると蒸気に、冷やすと氷になるが、水、氷、蒸気のように、物質の均一な状態を相という。氷から水、水から蒸

キーワード