

ノート

固体と氷界面研究へのトリチウムの応用

対馬 勝年・塚田 秀一・芦田 完*
渡辺 国昭*

富山大学理学部地球科学教室
*富山大学トリチウム科学センター
〒930 富山市五福3190

Tritium Diffusion Method for a study of ice surface properties

Katutosi TUSIMA, Shuuichi TSUKADA, Kan ASHIDA,*
and Kuniaki WATANABE*

Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Toyama University
*Tritium Research Center, Toyama University
Gofuku 3190, Toyama 930, Japan
(Received December 25, 1987)

Abstract

To investigate ice surface properties near the melting point, a tritium diffusion method was designed, developed and applied to laboratory-grown, single crystal ice. A quasi-liquid layer existing at the interface between the glass tube and the ice specimen served as a high speed path for the tritium diffusion. The experimental setup was focused to estimate the diffusion coefficient of tritium in a quasi-liquid layer at the interface. Preliminary results of the laboratory measurements conducted show that a quasi-liquid layer does exist, serving as a high speed diffusion path and that the diffusion coefficient is estimated to range from 10^{-13} to 10^{-12} m²/s at -0.8°C . Furthermore, separate experimental investigations are planned to obtain the numerical values of the diffusion coefficient and the layer thickness.

1. はしがき

融点に近い温度にある氷の表面は純粋の氷の結晶が露出しているのではなく、結晶と液体の中間の構造をもつ、いわゆる擬似液体層で覆われている。Weyl¹⁾は熱力学的理論から擬似液体層の存在を予測し、Fletcher²⁾はその厚さを温度の関数として導いた。実験的には、Kvividzeら³⁾や水野ら⁴⁾が核磁気共鳴法を用いて擬似液体層の存在を検証した。Lacmannら⁵⁾や古川ら⁶⁾は偏光解析法を用いてその厚さを温度の関数として実測した。

このような擬似液体層は氷の自由表面だけでなく、固体面に凍着した氷の界面にも存在すると考えられている。Jellinek⁷⁾は、鏡面状のステンレスや水晶と氷との付着面にせん断力を加えたとき、凍着を保ちながら界面が移動すること、せん断力が移動速度に比例することから、界面には擬似液体層があると推定した。

トリチウムをトレーサに利用すれば、トリチウムの拡散速度は氷の内部を通るものより擬似液体層を通るものの方がはるかに速いと考えられるので、拡散係数の測定から擬似液体層の実験的な検証ができるであろう。またある厚さの氷を通過して放出されるトリチウムの流量が実測されるならば、拡散の理論を応用して擬似液体層の拡散係数と厚さを決定することができる。トリチウムをこのように擬似液体層の拡散係数測定や拡散層厚さの測定に応用しようという試みは本研究が初めてと思われる。

以下の本論では、トリチウムをトレーサとしたときの拡散係数の決定法および擬似液体層の厚さの求め方を述べる。

2. 理 論

固体と氷の界面に形成される擬似液体層のように厚さが数10～数100nmという極めて薄い層の内部を拡散する分子を検出するには、高感度の検出法が必要である。トリチウムは水素の同位体であるうえ、半減期12.3年で β 崩壊することから、比例係数管などの測器を用いることによりトリチウムの濃度を精度よく検出できる利点がある。

いま、トリチウムを全く含まない氷試料の右端にトリチウム濃度 c_0 の氷を凍着させると、トリチウムは次の2つ

1. 固体壁と氷の界面に形成される擬似液体層を拡散するものと
2. 氷の内部を拡散するもの

とに別れて左端へ向かって拡がってゆく。擬似液体層内部の水分子は氷のように強く束縛されてはいないので、分子が動き易い。そのため拡散によって左端から放出されるトリチウムは擬似液体層を拡散するものの方が氷の内部を拡散してくるものにくらべ、桁違いに速いと考えられる。

図1のように擬似液体層内および氷の内部を拡散して、左端から最初に放出されるまでの時間をそれぞれ t_1 、 t_2 とすると、

$$t_1 \ll t_2 \tag{1}$$

氷円板の半径を $R (= 5 \text{ mm})$,
擬似液体膜内および氷内部の
トリチウムの拡散係数を D_1 ,
 D_2 , 定常状態において放出さ
れるトリチウムの濃度を q_1 ,
 q_2 すると,

$$q_1/q_2 = D_1\beta/D_2R = [(10^{-10} \sim 10^{-12})(10^{-6} \sim 10^{-7})]/10^{-14} \times 0.5 = (10^{-5} \sim 10^{-2})$$

(2)

つまり,

$$q_1 = (10^{-5} \sim 10^{-2}) q_2 \tag{3}$$

と考えてよいであろう。

概念図で示すと図2のようになる。 t_1 秒まではトリチウムが全く検出されない。 t_1 秒後からトリチウムの放出が始まり、濃度が時間とともに増して約 $10t_1$ 後に定常値に達する。左端から放出されるトリチウムの流量を Q とすると,

$$Q = D(\partial c/\partial x)S = [c_0D/l + (c_0D/l) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-D(n\pi/l)^2 t)] 2\pi R \delta \tag{4}$$

で与えられる (たとえば, 熊谷寛夫ら⁸⁾)。ただし, D はトリチウムの拡散係数, S は拡散層の断面積, l は氷の厚さ, R は氷の半径, δ は擬似液体膜の厚さである。式(4)から, 最初にトリチウムが検出される時間 t_0 は, $Q = 0$ つまり,

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp[-D(n\pi/l)^2 t_0] = 0$$

(5)

を解いて得られる。

$$D(\pi^2/l^2)t_0 = 0.301$$

(6)

氷の厚さ l は即知なので, t_0 が測定さ

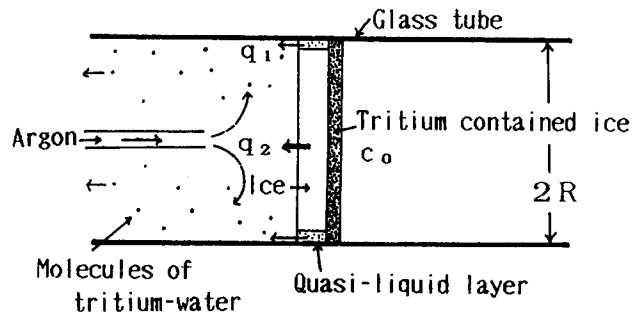


Fig. 1 Diffusion of tritium through interface of glass and ice, and bulk of ice.

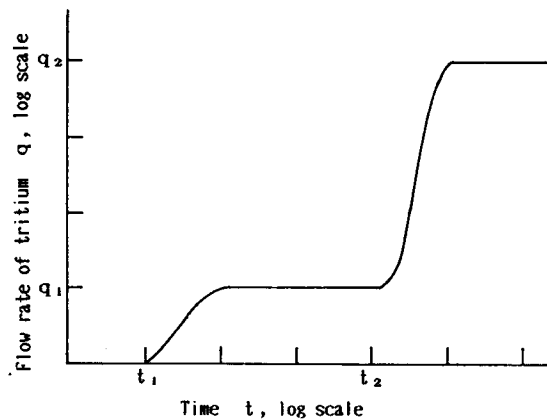


Fig. 2 Schematic diagram of flow rate changes of tritium diffused out an ice specimen. The rates q_1 and q_2 are correspond to liquid like layer and bulk of ice, in respectively.

れると、拡散係数 D が求まる。 D と時刻 t における Q を式(4)に代入すると、擬似液体膜の厚さ δ が決定されることになる。

比例係数管やシンチレーションカウンターを用いてトリチウムを計測する場合、崩壊するトリチウムの個数しか計測されない。トリチウムの崩壊定数は $1.78 \times 10^{-9} \text{s}^{-1}$ なので、 dt 時間に p 個計測されたとすると、トリチウムの濃度は $p/(1.78 \times 10^{-9} dt)$ となる。式(4)より、

$$Q/2\pi R\delta = (c_0 D/l) \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-\alpha n^2 t/t_0) \right] \quad (7)$$

ただし、 α は 0.301 で $D(\pi/l)^2 t_0$ に等しい。 $Q/2\pi R\delta$ と t/t_0 の関係は図3のようになる。 Q は $20t_0$ 秒後に定常値に達し、約 $4.7t_0$ 秒でその半分の値に達しているのがわかる。

3. 実 験

内径 $9.35 \times 10^{-3} \text{m}$ のパイレックス製のガラス管内に厚さ約 $3 \times 10^{-3} \text{m}$ の円板状の単結晶氷を挿入し、ガラスとの境界面を水で凍着させた。氷の c -軸をガラス管の軸に一致させた。ガラス管の上端から濃度 $2 \times 10^5 \text{Ci/m}^3$ のトリチウム水を 0.2ml 注入した。試料の温度を -0.8°C に保ち、アルゴンをキャリアガスとして、拡散によって他端から放出されるトリチウムを比例係数管に導き濃度を連続的に測定した。5個の試料について400時間にわたって測定した結果、実験中に試料がわずかずつ昇華する等の問題点があったものの、トリチウムは $50 \sim 200$ 時間で検出された。式(4)で $l = 2.5 \times 10^{-3} \text{m}$ として、 D と t_0 の関係を示すと図4のようになり、この実験で得られた t_0 は氷の拡散係数 $10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ と水の拡散係数 $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ の中間にあり、擬似液体層を通過してきたものであると結論される。

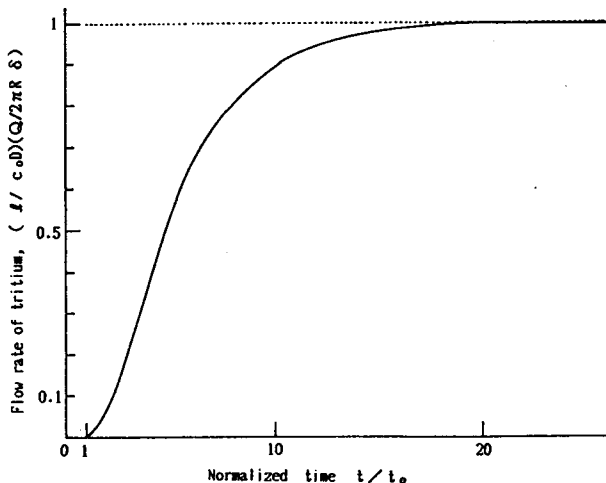


Fig. 3 The change of diffused tritium concentration as a function of normalized time, t/t_0 . Time t_0 means the initial time arrived tritium.

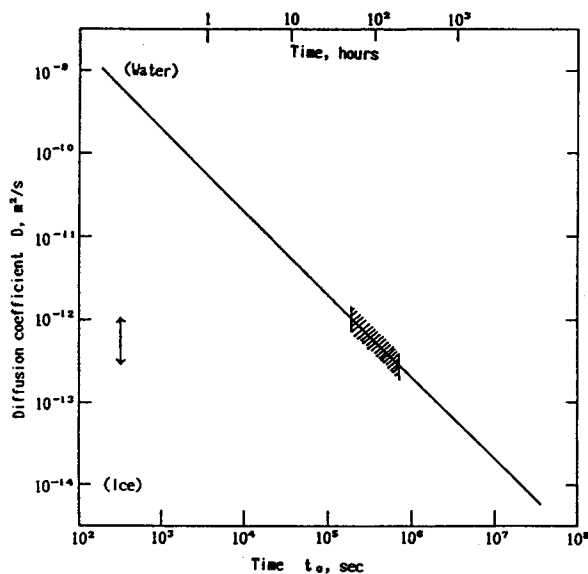


Fig. 4 Relation of diffusion constant D and initial time t_0 . Oblique lined region shows the measured initial times.

4. おわりに

本研究によって氷とガラスの界面に擬似液体膜の存在することは確認された。今後、実験方法に改良を加え、擬似液体膜の厚さを求めるとともに、厚さや拡散係数の温度依存性を解明してゆく予定である。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、トリチウム科学センター（現、熊本大学）の市村憲司助手、トリチウム科学センターの松山政夫講師、富山大学理学部の庄子仁助教授から数多くの指導、助言を受けたことを記して感謝する。

文 献

- 1) W. A. Weyl, J. Colloid Sci., **6** (1951)389.
- 2) N. H. Fletcher, Phil. Mag., **7** (1962)255.
- 3) V. I. Kvlividze, V. F. Kiselev, A. B. Kurzaev and L. A. Ushakova, Surf. Sci., **44** (1974)60.
- 4) 水野悠紀子, 花房尚史, 低温科学, A **45**(1986)1.
- 5) R. Lacmann and I. N. Stranski, J. Cryst. Growth, **13/14**(1972)236.
- 6) Y. Fukawa, M. Yamamoto and T. Kuroda, J. Cryst. Growth, **82**(1987)665.

村馬勝年・塚田秀一・芦田 完・渡辺国昭

7) H. H. G. Jelinek, J. Colloid and Interface Sci., **25**(1967)192.

8) 熊谷寛夫, 富永五郎, 辻泰, 堀越源一, 物理学選書11, 真空の物理と応用, 裳華房
(1981).