

D₂O 氷 I_h の相転移

私達が日常的に見かける氷は極めてありふれた結晶性の固体ですが、物理化学の立場からすれば特異な物質であります。まず水分子を結びつけている力がすべて水素結合であることです。これは他に例を見ない性質です。また氷は水より小さい密度をもっています。固体の密度が液体の密度より小さいのは、やはり結合様式に関係した性質です。第三に氷は熱力学第3法則に従いません。この法則の検証は気体のエントロピーの統計力学による計算値と熱測定による実験値の比較でなされますが、H₂O、D₂O いずれについても前者が3.4~3.5 J K⁻¹ mol⁻¹だけ大きい値となっています。この数値も水素結合にもとづいて理解できます。すなわち、隣接する酸素原子を結ぶ水素結合上に水素原子が一つずつ存在するのですが水素原子は結合の中央になくて、いずれかの酸素に近い位置にあります。そして、いずれの酸素に近いかという不確定性がエントロピーの不一致の原因です。ポーリングによる計算では、そのエントロピー（残余エントロピーと呼ばれる）は3.37 J K⁻¹ mol⁻¹となり、実験値とよく合います。そこで、次の問題として、多くの物質では残余エントロピーがなくなるまで秩序化が起るのに、氷ではなぜ無秩序のままなのかという疑問が生じます。それには本来なら相転移が起る温度で水素原子の運動が非常におそくなってしまっ、秩序化できないのだと答えられます。それでは水素原子の運動を速くしてやれば相転移が起るであろうと想像されます。その推論にもとづいて、KOH をドープした氷について実験を行ない、72 Kに相転移を見出しました。これについては本レポートのNo. 1で紹介しました。ここでは続いて行なった D₂O 結晶に関する実験を述べます。

図1は D₂O 100 mol に対して KOD を0.18 molを含む結晶の熱容量です。滑らかに増大する熱容量に加えて76 Kと220 Kに鋭いピークがあります。前者がここで問題にする相転移によ

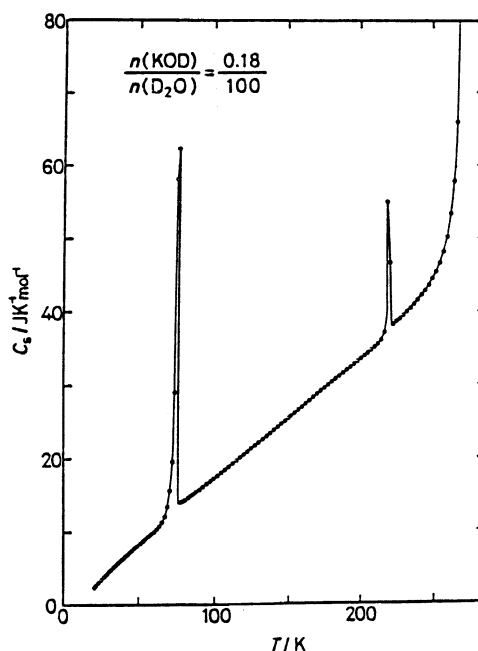


Fig. 1 Heat capacity of D₂O doped with 0.0018 mol/mol of KOD.

るもの、後者は KOD 水和物と D₂O の共融現象です。また270 K附近で熱容量が増大するのは加えた不純物による融点降下の影響です。76 Kの熱容量異常によるエントロピー変化を図2に示しました（気体定数 R を単位としてプロットしてあります）。転移にともなうエントロピー $0.25 R$ ($\approx 2.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) は KOH をドープした H₂O の場合 ($2.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) と近い値であり両者が同一機構で相転移をすることが推論されます。

低温相ではどのような構造に秩序化が起るのでしょうか。英国ラザフォード・アプルトン研究所の Leadbetter 教授のグループと中性子回折による共同研究をした結果、重水素は強誘電的に秩序化することが示されました（H₂O でも同様と考えられます。図3参照）。こうして氷の残余エントロピーの発見以来50年を経て熱と構造の両面からそのメカニズムが明らかにさ

れました。

しかし、いずれの氷についても長時間のアニーリングにもかかわらず、すべての残余エントロピーを放出させることは出来ず、その30～40%が残っています。その理由は今も明らかではありません。

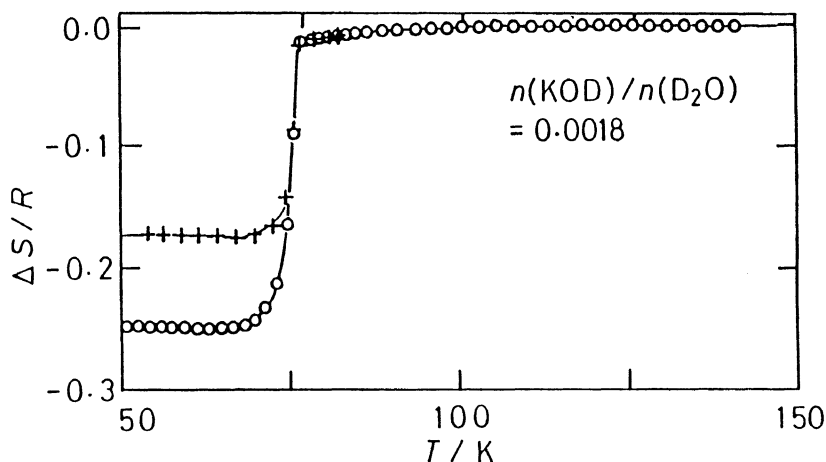


Fig. 2 Anomalous entropy of D_2O ice doped with 0.0018 mol/mol of KOD relative to the high temperature phase. The two curves represent the data obtained after different annealing.

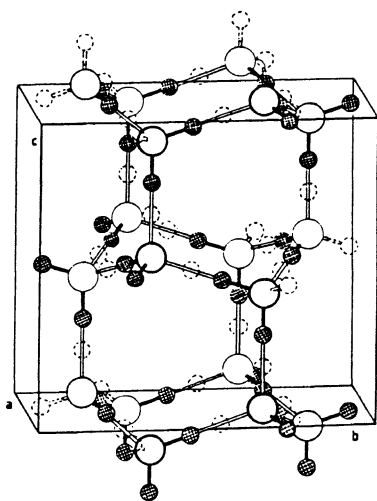


Fig. 3 Ordered structure of the D_2O ice.

H_2O については前回報告した KOH の他に $NaOH$, $RbOH$, $Ba(OH)_2$, NH_4F をドーピングして同様の実験を行ないました。 $NaOH$ と $RbOH$ は相転移を誘起する効果があり、 KOH と同じ温度に相転移が生じました。 $Ba(OH)_2$ と NH_4F については全くその効果が見られま

せんでした。

$Ba(OH)_2$ は固溶性が小さいことにその原因があると思われます。また NH_4F は完全に固溶するのですが、 NH_4F 1 分子と H_2O 2 分子が同数の水素原子をもちますから（それが理由でよく固溶するのでしょうか）、有効な格子欠陥を作らないのだろうと想像されます。

熱力学第3法則

に従わない物質は他に幾つか知られています。それらについて、ここで氷について行なったと同じような工夫で秩序化を促すことが出来るでしょうか。それが可能ならば非常に面白い研究ができることになるでしょう。

参考文献

- Y. Tajima, T. Matsuo and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1135 (1984).
- A. J. Leadbetter, R. C. Ward, J. W. Clark, P. A. Tucker, T. Matsuo and H. Suga, *J. Chem. Phys.*, **81**, 424 (1985).
- T. Matsuo, Y. Tajima and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, in press.