

立方晶氷 Ic のガラス転移と熱的性質

氷には私たちが日常目にする六方晶氷 Ih の他に、現在までに10種類の多形が相図上に見出されています。ここで紹介する立方晶氷 Ic は、準安定相であるため相図上には示されませんが、六方晶氷に最も近く、またより単純な構造をもつ氷として長年多くの研究者の興味を引いてきました。その構造は、酸素原子について見ればダイヤモンドと等しく、最近接に関しては六方晶氷と同じです。さらに六方晶氷と同様に、水素原子が水素結合上の2つの安定位置に無秩序に配置しています。私たちは、この水素原子の再配置運動と秩序化が Ih 相とどう異なるか、また2相のエネルギー差がどの程度であるかを明らかにする目的で、Ic 相の熱容量測定を行いました。

Ic 相を得る経路には、アモルファス氷からと高圧氷からの2種類があります。私たちが選んだのは後者で、その方法を詳しく示したのが図1です。まず①のように水から、あるいは

②のように Ih から III 相を得ます（実際に測定したのは経路①の試料です）。次に III 相を III - IX 相転移を経て80 Kまで冷却し、その後減圧します。この IX 相は80 Kでは常圧下でも準安定相として存在しますが、約150 Kまで昇温すると、約7時間ほどで非可逆的に Ic 相に転移します。Ic 相をさらに160 Kまで昇温すると、こんどは Ih 相に転移してしまうため、熱容量測定は Ic 相をそのまま12 Kまで冷却して行いました。以上の複雑な熱処理を私たちは、本レポートNo. 6で紹介した高圧下断熱型熱量計の試料容器内で行いました。以前にアモルファス氷からの微量試料の熱容量が測定されていますが、Ic 相の本格的な熱力学データが得られたのは今回が初めてです。

Ic 相の熱容量は100 K以下ではほぼ Ih 相の熱容量と一致していました。しかし100 K以上では図2に示したように興味深い差異が見出されました。図2の上部はエンクラティエ (C_p/T) を、下部には測定中の自発的温度ドリフトをプロットしました。+で示された Ih 相では以前から知られていたように、110 K付近に発熱から吸熱へのドリフト変化とエンクラティエの飛びを伴うガラス転移が見い出されました。Ih 相のガラス転移については、本レポートNo. 1で詳しく述べられていますが、簡単に言えば、温度が低くて動けなくなっていた水素原子が、その熱力学的な平衡配置に向って緩和し始める際のエンタルピー変化を捕えたものです。この温度以下では水素原子は凍結しているので熱容量に寄与しませんが、これ以上の温度では平衡の熱容量を示していると考えられます。低温にいくほど C_p が盛り上っていくのは、水素原子配置の短距離秩序化が進んでくるためです。

さて問題の Ic 相ですが、白丸印で示されたように、30 Kも高い140 Kにガラス転移が見い出されました。また白三角印は133 Kでアニールした Ic 相の結果ですが、吸熱ドリフトと C_p

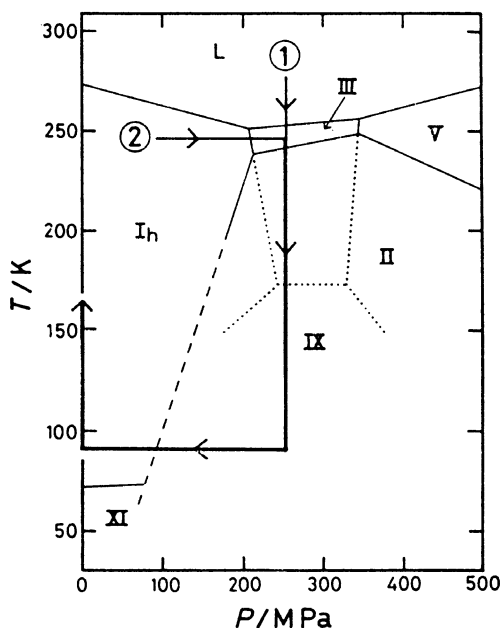


Fig. 1 Paths for preparation of cubic ice Ic on the P-T phase diagram of H₂O.

の飛びが大きくなるガラス転移特有のアニール効果が現れました。この Ic 相のガラス転移は C_p の飛びが Ih 相の半分以下の非常に小さいもので、今回の精密測定によって初めて明らかになったものです。ガラス転移温度が Ih 相と比べて 30 K も上ったのは非常に興味深いことです。これについては、不純物濃度や再配置運動の活性化機構に関連した難しい問題を含んでおり、今後の研究課題です。また Ih 相のわずかな数分の一にすぎませんが、Ic 相でも水素原子の短距離秩序化が始まっていることを熱的に捕えることができたのは、非常に意義深いことでした。

話は変わって、図 3 に示したのは、160 K 以上で Ic 相が非可逆的に Ih 相に転移するときの自発的温度ドリフトです。2 回のシリーズではほぼ同様に、3 つの極大をもつ発熱が現れました。このドリフトに熱容量をかけて時間で積分すると、Ic 相から Ih 相への転移エンタルピーが得られます。2 回のシリーズの平均は 37 J mol^{-1} になりました。160 K 以下の温度で熱容量の差がほとんどないことから、この値は零ケルビンでの Ih 相と Ic 相の格子エネルギーの差に相当します。2 相のエネルギーが表面の影響を非常に受け易いことはよく知られていますが、今回の実験は図 1 で示したように水から結晶化させた試料を用いていますので、かなりバルクの性質に近いものと考えられます。この値は水素結合系のポテンシャルエネルギーを計算している人達にとっては、非常に有力なデータとなるでしょう。

参考文献

山室 修, 小国正晴, 松尾隆祐, 菅 宏, 第21 回熱測定討論会(札幌), 3120A(1985).

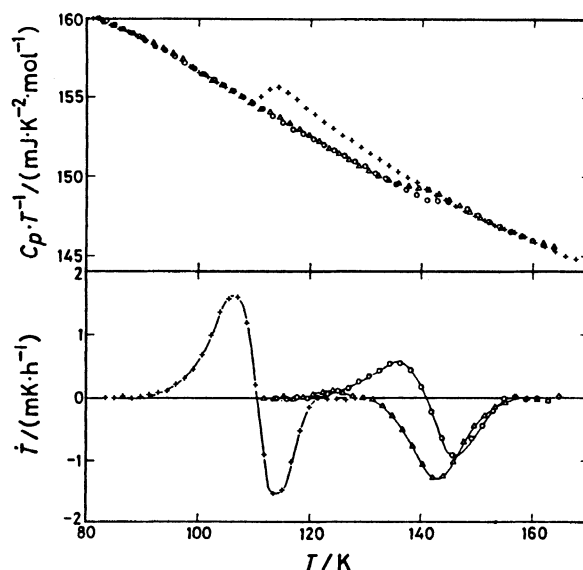


Fig. 2 The curves of entropy (C_p/T) and spontaneous temperature drift rate in the glass transition region of ice. +: Ih, ○, Δ: Ic.

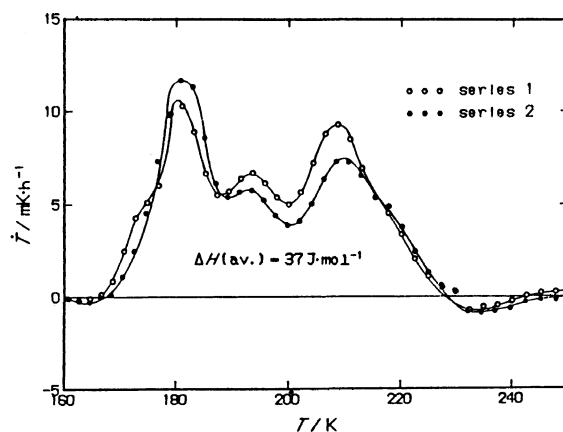


Fig. 3 Spontaneous temperature drift due to Ic-Ih irreversible transition.