

立方晶氷のガラス転移におけるKOHドーピング効果

六方晶氷において、微量にドーピングされた水酸化アルカリが水素結合系のプロトン再配置運動を劇的に活性化することを、本レポートにおいて何度も述べてきました。今回、私たちは六方晶氷IcにKOHをドーピングすることを試みました。

六方晶氷内でのKOHの役割は、OH⁻イオンが

H₂O分子に置きかわって、イオン性L欠陥を生成することであると考えられています。当然、この効果は立方晶氷でも期待できるはずです。

六方晶氷ではプロトン再配置運動の凍結(ガラス転移)が、KOHをドーピングすることにより、相転移温度の72K以下まで降下しました。立方晶氷

のガラス転移は、昨年の本レポートで紹介したように140 Kですが、これが何Kまで下がるのでしょうか。希望的観測として、仮想的秩序化温度まで下がれば、立方晶氷の相転移が観測されるかも知れません。

測定した試料の水に対するKOHモル分率は、六方晶氷で最大の転移エントロピーが得られたときと同じ 1.8×10^{-3} です。立方晶氷は高圧下断熱型熱量計の試料容器内で、液体-III相-IX相-Ic相の径路を通して生成しました。なお、試料生成と測定の詳細は昨年の本レポートを御覧下さい。

図1および図2に、ガラス転移点近傍における自発的温度ドリフト速度とエンクラティ- (C_p/T)を示しました。黒印が今回測定したKOHドーピングの立方晶氷、白印が昨年紹介した純粋な立方晶氷のデータです。また、丸印と三角印は、それぞれ急冷試料とアニール試料を表わしています。発熱から吸熱へのドリフト変化と熱容量のジャンプ、およびそれらに対するアニール効果は、ガラス転移の際に起こる典型的な熱的挙動です。ここで

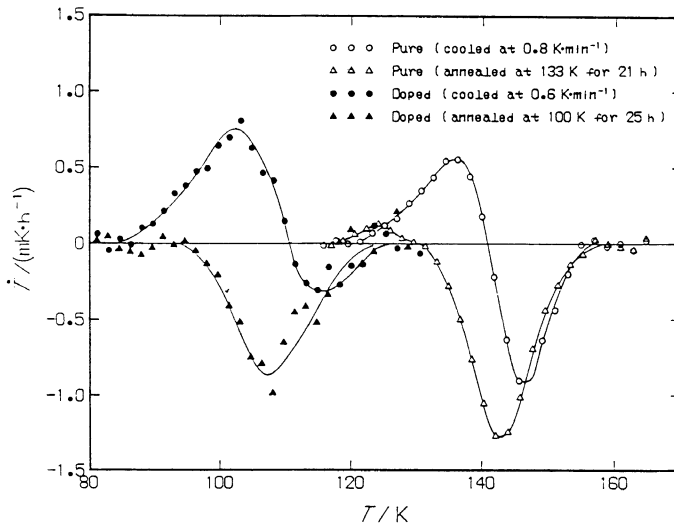


Fig. 1 Spontaneous temperature drift rate in the glass transition region of ice Ic.

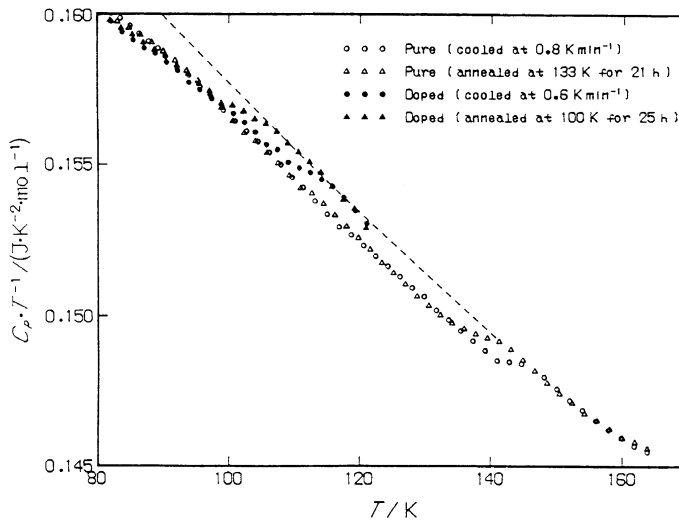


Fig. 2 Enclarity plots in the glass transition region of ice Ic.

注目に値するのは、ドーブ試料で、純試料より30 K低い110K付近にガラス転移が現れたことです。立方晶氷においても六方晶氷と同様、プロトン再配置運動は活性化され、凍結温度は30K低温に押し下げられたのです。

図3に、ガラス転移近傍におけるプロトン再配置に関する部分のエンタルピーを示しました。右上りの曲線は、図2の破線で示された仮想的平衡熱容量から計算した平衡のエンタルピーです。そして、2本の階段状の線が、凍結状態にあった両試料が測定中にたどった道筋を表しています。温度軸に平衡な線が加熱による昇温、垂直

な線が発熱のエンタルピー緩和です。この図から、ドーブ試料の方がより低い温度まで平衡のエンタルピー(構造)を保持していたことがよく分かると思います。

ガラス転移を支配する緩和時間 τ は、しばしば次のような式で表わされます。

$$\frac{d \Delta H_c}{dt} = - \frac{\Delta H_c}{\tau}$$

この式の左辺は図1の温度ドリフト速度と熱容量の積で表されるエンタルピー緩和速度、右辺の ΔH は図3に示したように平衡エンタルピーとの差です。この式から計算した τ を、アレニウスプロットで示したのが図4です。

両試料の緩和時間とも、直線がよく表現されることが分かります。この直線の傾きから求めた活性化エンタルピーは、純試料で 38.0 kJ mol^{-1} 、ドーブ試料で 14.9 kJ mol^{-1} になりました。ドーブ試料の方がはるかに小さい ΔH_a をもつことは、活性化のメカニズムがKOHをドーブすることにより変化したことを示します。この結果は、今後KOHの役割を研究するうえで、重要な意味をもつでしょう。

以上のように、KOHは立方晶氷においてもプロトン運動を活性化しました。しかし、六方晶氷と比べると効果は小さく、相転移を誘起するには至りませんでした。これは立方晶氷を作る際に、不純物を溶かしにくい高圧相を経由していることに関係があると思われます。現在、高圧相を経由せずにKOHをドーブした立方晶氷を作る方法を考えています。

参考文献

O. Yamamuro, M. Oguni,
T. Matsuo, and H. Suga,
J. Phys. Chem. Solids, in press
(1987).

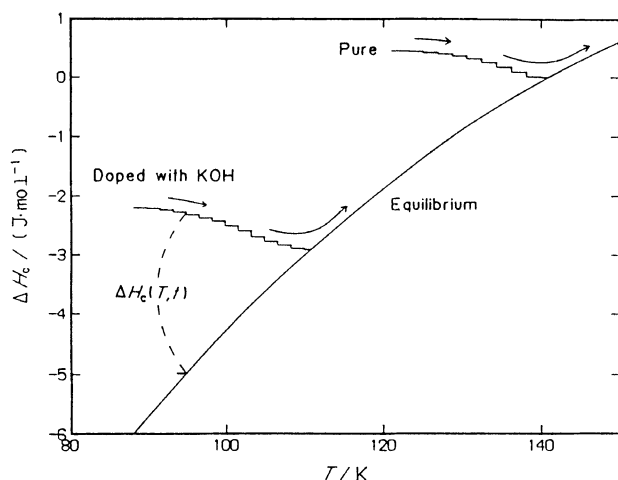


Fig. 3 Proton-configurational enthalpy of ice Ic.

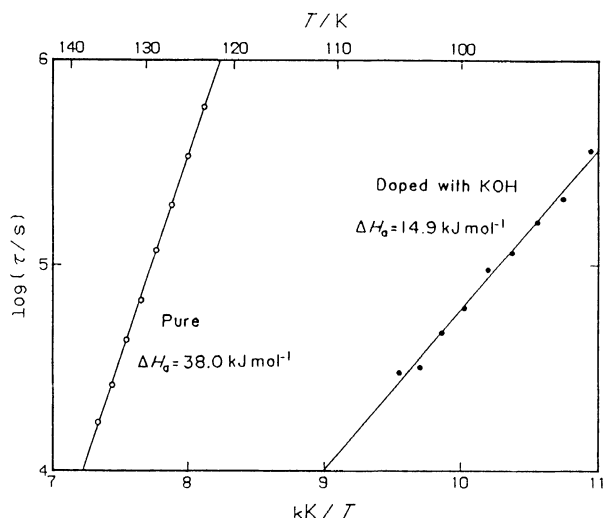


Fig. 4 Temperature dependence of the relaxation time of the glass transitions of ice Ic.