

氷XI—Ih相転移の圧力依存性

図1に氷(H₂O)の圧力と温度に関する相図を示しました。この有名な相図は、1922年に

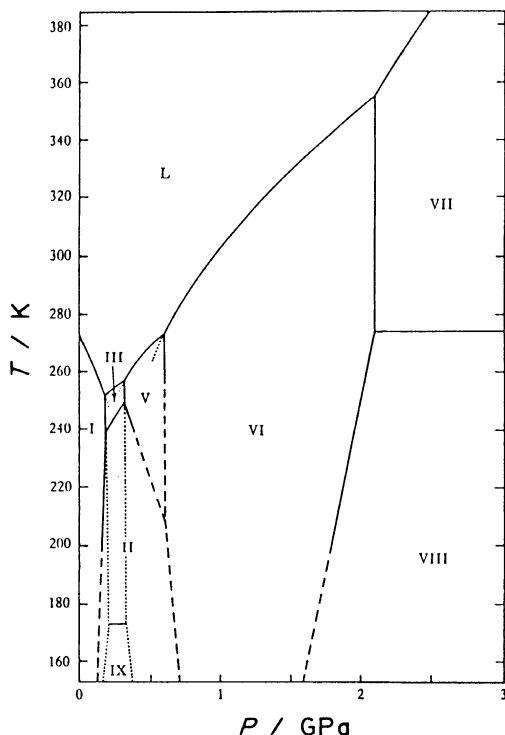


Fig. 1 P-T phase diagram of H₂O.

Tammannによって氷IIとIIIが発見されて以来、Bridgman, Whalley, Kambなどの著名な科学者たちによって確立されてきたものです。水には0～3 GPa(1 GPaは約1万気圧)の間に、この図に示されていない準安定相(IV, Ic)を含めると、10個の相が存在します。この異常とも言えるほど数多くの多形が存在することは、水が水素結合による非常に隙間の多い構造をもつこと、またその結合上に二つのプロトン安定位置が存在することに由来します。

相図上の境界線をよく見ると、温度軸に対してほぼ水平なものと、ほぼ垂直なものの2種類に分類できることが分かります。この理由は有名な熱力学関係式、Clausius-Clapeyronの式

$$dT/dp = \Delta V / \Delta S$$

を用いるとよく分かります(ここで左辺は相境界の傾き、右辺の ΔV と ΔS はそれぞれ転移の体積とエントロピーです)。つまり、水平な相境界は ΔV に対して ΔS が大きい相転移によるもの、垂直な相境界は ΔV が大きい相転移によるものです。今の場合、前者の転移は水素結合上のプロトンの秩序無秩序転移、後者は酸素原子配置の変化を伴う構造転移であることが、構造解析から分かっています。

常圧下で安定な氷Ihは、絶対零度までプロトン配置に関して無秩序で、残余エントロピー $3.4\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ をもちます。これはプロトンの再配置運動が温度を下げると遅くなるため、仮想的相転移点に達する前に、無秩序のまま凍結してしまうためです。本レポートNo.1に紹介したように、私たちはKOH等の水酸化アルカリを微量ドーブして、プロトン再配置運動を活性化することにより、72Kにプロトン秩序化転移を観測することに成功しました。その後、この秩序相は中性子回折実験により、Cmc 2₁の対称性をもつことがわかり、氷XIと名付けられています(本レポートNo.6参照)。

新たに見出されたXI相とIh相の境界線を相図上に描き込むことは、たいへん重要な仕事です。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を用いて、この相境界を決定しました。

試料にはKOHを 1.3×10^{-3} モル分率ドーブした水を18.213 g(1.0110 mol)用いました。熱容量測定は、0 MPa, 55Kで約3日間アニールした試料について、0 MPaと158.9 MPaの二つの圧力下で行ないました。158.9 MPaはすでにII相の安定領域ですが、100K以下では、大きな構造変化を伴うII相への転移は起こりません。

図2に各圧力での熱容量を示します(ただし圧媒体のHeガスの熱容量を含む)。どちらのF力でも、高温側に独特の長い裾をもつ一次転移が現れました。転移温度を正確に決めるため

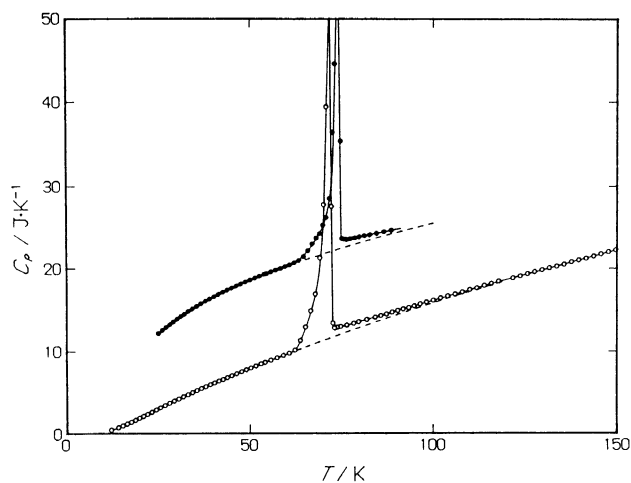


Fig. 2 Heat capacities of ice doped with KOH ($X=1.3 \times 10^{-3}$).
○: 0 MPa, ●: 158.9 MPa.

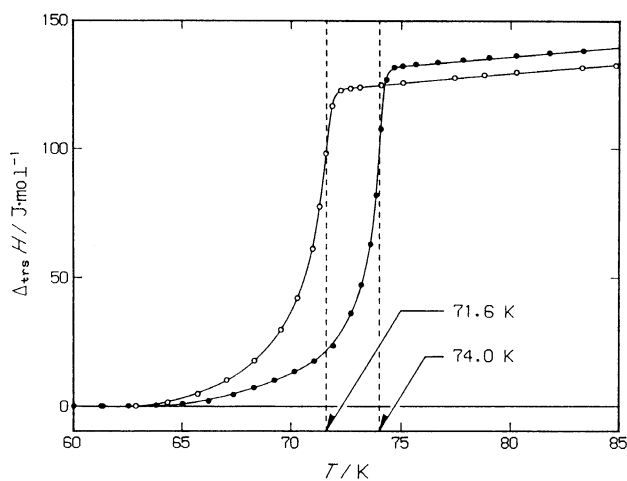


Fig. 3 Excess enthalpies of ice doped with KOH ($X=1.3 \times 10^{-3}$).
○: 0 MPa, ●: 158.9 MPa.

図1の破線をベースラインとしたときの転移による過剰エンタルピーを、図3にプロットしました。そして、この曲線の変曲点を求めることにより、転移温度を0 MPaで (71.6 ± 0.1) K,

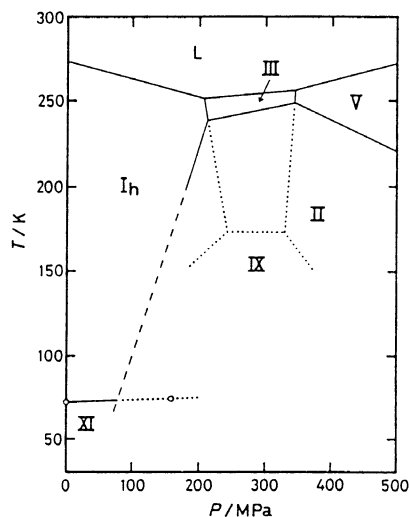


Fig. 4 P - T phase diagram of H_2O (low pressure and temperature region). Circles stand for experimental values of this study.

158.9 MPaで (74.0 ± 0.1) Kと決定しました。

以上の結果から、 dT/dp は (0.015 ± 0.001) K MPa $^{-1}$ になりました。また、 dT/dp と残余エントロピー 3.4 J K $^{-1}$ mol $^{-1}$ から Clausius-Clapeyron 式を用いて ΔV を計算すると (0.051 ± 0.003) cm 3 mol $^{-1}$ になります。これらの値は今後この相転移を研究するうえで、重要な意味をもつでしょう。

図4に今回の直接測定で得られた、XI - I_h 相の境界線を示しました。他のプロトン秩序化転移と同様に、ほぼ温度軸に水平な相境界線は、秩序無秩序転移の特徴を

よく表わしています。

参考文献

O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Chem. Phys.* **86**, 5137 (1987).