

Title	氷x相の存在
Author(s)	菅, 宏
Citation	大阪大学低温センターだより. 1984, 46, p. 3-5
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/6737">https://hdl.handle.net/11094/6737</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 氷X相の存在

理学部 菅 宏 (豊中 4200)

北大低温研前野紀一氏の著書「氷の科学」の中にヴォネガットの小説「猫のゆりかご」に登場する“アイス・ナイン”の話がある。ノーベル賞学者ハニカー博士が見付けた融点 $5.5^{\circ}\text{C}$ の新しい氷は泥沼でも瞬時に固い道路に変える性質があり、常用される裡に地球上の総ての水が氷に変えられて世界は終末を迎えるというSF小説である。ここに掲げた題名はそのような怪しげな氷“アイス・エックス”ではなく、正真正銘の“アイス・テン”である。既に超高压氷Ⅶ(立方晶)を低温にすると陽子配置が秩序化したⅧ相に移り、また高压Ⅲ相(正方晶)の対応する秩序相Ⅹが発見されていたが、肝心の常圧下での最安定相である六方晶氷 $I_h$ の秩序相は50年来の幻の存在であった。

結晶であるに拘らず氷 $I_h$ が残余エントロピー $3.4\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ をもつことは、氷に興味をもつ科学者だけでなく熱力学者をも悩ませ続けた問題である。現在でも全ての結晶は熱力学第三法則に従うと信じて疑わない学者がいる。誘電率測定から $100\text{ K}$ 付近で $I_h$ は強誘電相に移ると発表したRiehlらの報告は強烈な反響を呼び、 $I_h$ の秩序化に関する再研究が世界各地で行われた。我々は純氷の熱容量を再測定した結果、 $100\text{ K}$ に小さなガラス転移現象を発見し、通常ガラス性物質と同様に残余エントロピーと共に役してガラス転移が現われること、ガラス転移は非晶性物質だけでなく、氷も含めて結晶性物質にも広範に観測されること、などを結論した。これをOttawaで開かれた「氷の物理・化学シンポジウム」で発表し、帰国後にこの辺の事情を応用物理41, 1368 (1972)、本誌No2 (1973)に氷のトピックスと題して紹介した。即ち、陽子配置の短距離秩序が発生し始めた $100\text{ K}$ 近傍で再配置に要する緩和時間が長くなり、仮想的転移点に辿り着く以前に凍りつくという考えである。緩和時間は $90\text{ K}$ で $10^6$ 秒に達し、この温度で1ヶ月アニールしても残余エントロピーの2%しか取除けない。分子場近似で計算された仮想的転移点 $60\text{ K}$ では地質学的時間のアニールが必要となる。

この考えが素直に受入れられた訳では決してない。組織委員長のWhalley博士とは、熱異常の存在に疑義はないとし乍らその解釈をめぐって何度か手紙のやりとりをしたし、シンポジウムでも秩序化の発生を否定する報告が幾つかあった。Johari博士も否定派の一人で、session chairman の von Hippel 博士は、この点について二人が壇上で討論されてはと提案された。筆者はお互いが現時点で持っているデータは不完全なもので、討論しても互いの信念を述べあうに過ぎないと丁重に辞退した経緯もある。

氷がBernal-Fowlerの氷の条件に厳密に従うならば、その大きな誘電率を説明するのは困難であると指摘したのはDebyeである。これを受けてBjerrumは水素結合に陽子を含まない配向性L欠陥、 $\text{OH}^-$ などのイオン性欠陥の存在を仮定して電氣的諸性質を統一的に説明した。そこで、これら格子欠陥を人工的にドーブすれば陽子再配置運動が促進されるだろうと推定したOnsagerの提案に従って、種々の不純物をドーブすることを試みた。L欠陥を作るとされているHF、LとD両欠陥を作ると考え

られる $\text{NH}_4\text{F}$ などをドーブして測定を行うと、確かに緩和的熱異常は低温にまで広がり、緩和時間を比較すると純水の場合の $1/30$ にまで短縮されていることがわかったが、長距離秩序を発生するには至らなかった。

イオン性欠陥であり同時にL欠陥を生成する $\text{OH}^-$ イオンをドーブした氷試料では事情は一変した。水酸化アルカリをドーブした氷に誘電的異常が現われることは既に井田らによって報告されていた。図1はモル分率で $1.8 \times 10^{-4}$ の $\text{KOH}$ をドーブした氷の熱容量曲線で、72 Kに極めて鋭い一次相転移が出現する。ただし、この試料でも低温相への転移速度は遅く、65 K付近で最低3日間は保持する必要がある。 $1.8 \times 10^{-3}$ 、および $1.8 \times 10^{-5}$ モル分率の試料でも同じ温度に相転移が現われるが、エントロピー変化の大きさは濃度によって変る。最大で $2.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の値を得たが、これは残余エントロピーの70%に相当する。この事実から、ドーパントは試料全体に均一に触媒的役割を果すのではなく、ドーパント1個を中心として約 $10^4$ 個の水分子にのみ有効に作用するというモデルが導かれる。

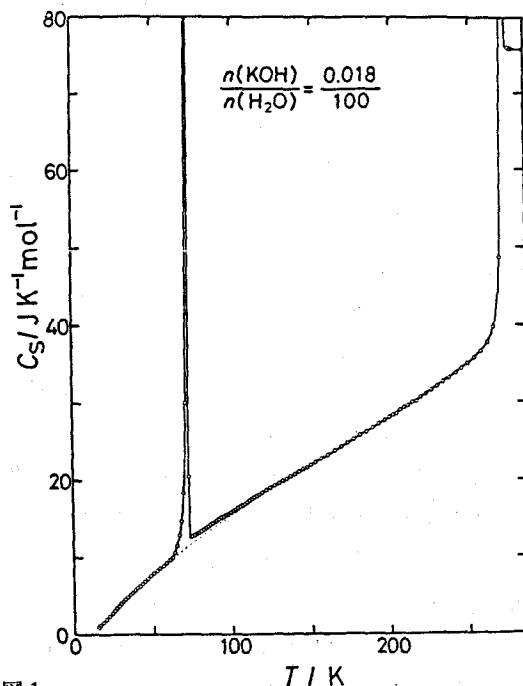


図1.

この一次相転移は高温側に長い裾を引くのが特長で、純水で観測した100 K付近での熱容量異常は正にこの裾の部分に対応している。 $\text{Rb OH}$ をドーブした試料でも転移温度が変化しないことから、この相転移は氷固有の性質が速度論的障害の除去によって観測対象になったものと結論することができよう。

$\text{D}_2\text{O}$ 氷については転移温度は76 Kに上昇し、4 Kの同位体効果が観測される。これまで推定されていた10~50 Kより遥かに小さい。構造的確認を行うため英国Rutherford Appleton研究所のLeadbetter教授との共同研究で中性子回折の実験を行い、低温相に新しい回折ピークの出現を認めて空間群 $\text{Cmc}2_1$  (斜方晶)を導いた。中性子回折の結果からも陽子配置の部分的秩序化、または秩序ドメインと無秩序相の共存モデルが考えられ、後者を採用すると秩序相ドメインの大きさは $40 \text{ \AA}$ と推定される。転移点での体積変化、エントロピー変化をClausius-Clapeyron式に代入すると、 $1_{\text{h}} - X$ 転移曲線の勾配は $106 \text{ MPa K}^{-1}$ と推定されるが、目下高压カロリメータを用いて直接実験を行いつつある(図2)。

前野氏の説によればクリスタルの語源はギリシャ語のKrustallos (=氷)である。英語辞典でCrystalの意味を調べると(1)水晶 (2)ガラス (3)結晶 … とあるのは出来過ぎた偶然であろうか? 分子配列は結晶としての側面、分子配向はガラスの側面を兼備していた氷に、理想結晶としての秩序氷が存在したのである。ガラス転移点の低温で何が起るかは神の領域の問題である、と且て書いたことがあるが、この実験で始めてガラス転移点下で起こり得る現象の一面を捉えることができた。氷の条件

という、極めて特殊な状況下での乱れが幸いしたのであるか？ 水の多形はTammannによって研究が始められ、Bridgman, Whalley, Kambなど全て外国人が確立した氷の相図上に狭い乍らも橋頭堡を確保できたことは幸いである。勿論、 $I_h$ の完全秩序化の試み、ドーパントの触媒的機構の解明など、残された課題は多いが、実験室的時間スケールで研究の狙いに乗せうる段階に達したわけである。また準安定I相としての立方晶氷  $I_c$ ,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  や気体水和物など関連物質についても研究領域は広げられ、第三法則の普遍的確立が望まれよう。

本研究は氷に鋭い興味を示された恩師大阪大学関集三名誉教授、同じく金沢大学井田光雄名誉教授に刺激を受け、松尾助教授、拜田博士、植田、田島両修士、Leadbetter 教授グループの手で進められたものである。

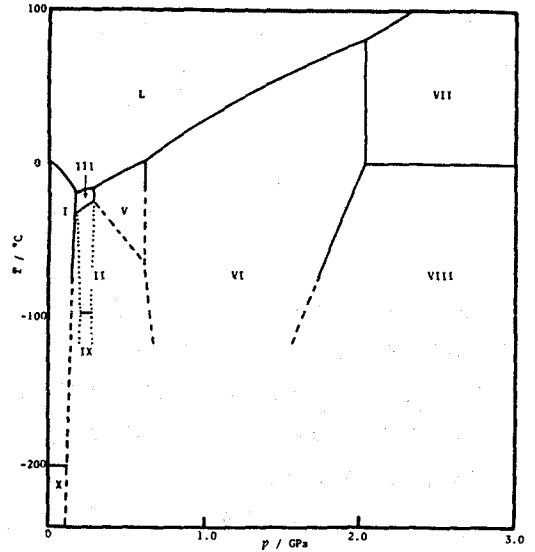


図 2.

〔校正時追記〕 校正直前に次の論文が発表された。“New High-Pressure Phase of  $H_2O$  : IceX” A. Polian and M. Grimsditch, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1312 (1984)。一歩遅れをとったことになり、従って本稿のXはすべてXIとお読み替え頂きたい。