



Title	ポリモーフィズム
Author(s)	本堂, 武夫; Hondoh, Takeo
Citation	低温科学, 64, 88-88
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8319
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION088.pdf



ポリモーフィズム

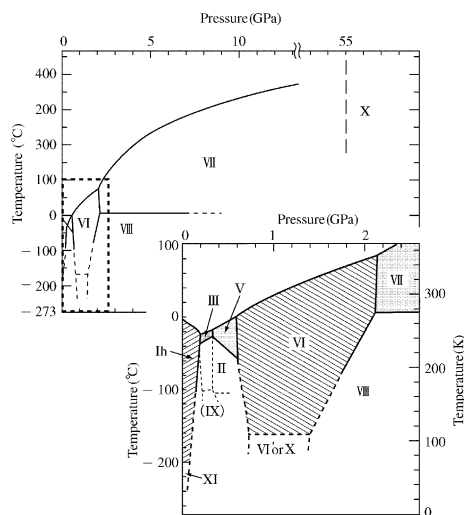
化学組成が同じで結晶構造が異なる現象をポリモーフィズム (polymorphism: 多形) と言うが、水 (氷) は多彩なポリモーフィズムを示す物質として知られている。図は、温度と圧力を変えたときにどういふ結晶構造になるかということを表した状態図 (相図) である。図中のローマ数字は、各領域 (相) の結晶構造につけられた番号であり、発見順に番号がつけられている。

通常われわれが接している氷は、六方晶 (hexagonal) の結晶構造をもっており、1番最初に発見されたことを示すローマ数字 I に六方晶を意味する h を付けて、これを I_h と表記する。雪の結晶が美しい六花になるのも、元をたせば、このような結晶構造のもつ対称性の反映に他ならない。

I_h 相と液相の境界線が、右下がりであることに注意されたい。これは、圧力が增加すると融点下がることを表しており、氷の圧力融解 (pressure melting) として知られている。一般に、相境界の傾きはその境界を横切る相転移によって生ずる体積変化を表しており、今の場合、境界線の傾きが負であることと、氷から水に変わると体積が減少する (密度が増加する) ことが対応している (クラジウス-クラペイロンの関係)。高圧相では、液相との境界線が右上がりになっており、氷から水に変わると体積が増加する (密度が減少する)。したがって、氷が水に浮くのは、 I_h のみの特徴である。また、高圧力下ならば、数百°C の熱い氷も存在する。

氷の条件の記述は、各水素結合上には水素原子の安定位置が 2 つあることを前提としている。しかし、この 2 つの安定位置は圧力が高くなると、徐々に接近して、やがて O-O 間の midpoint にただ 1 つの安定位置をもつようになるかと推測される。しかし、これが確認されたのは、数十 GPa という超高圧の発生が可能になった最近のことであり、氷 X と名づけられた。この転移圧力は、 H_2O 氷で 55 GPa、 D_2O 氷で 68

GPa と求められており、プロトンのトンネリングによる非局在化の開始圧力と解釈されている¹⁾。



この図で斜線をつけた相は、プロトン無秩序相であることを示しており、液相と接する氷はすべてプロトン無秩序相である。例外は、プロトンが O-O 間の真ん中にある氷 X のみである。プロトン無秩序相の低温側には必ず秩序相があって、常圧力下では氷 XI が秩序相として存在する。ただし、氷 I_h を冷却するだけでは秩序相への転移は起こらず、KOH などを微量添加した氷で初めて観測された^{2,3)}。これは、低温では、水分子の配向を変えるのに必要なプロトンの移動が生じないためである。KOH の添加は、低温におけるプロトンの移動を大幅に促進するという働きがあり、本来の秩序配向が実現するものと考えられている (本誌 2 章参照)。(本堂 武夫) 参考文献

- 1) 青木 勝敏, 日本物理学会誌 54 (4) (1999) p.257.
- 2) S. Kawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* 32 (1972) p.1442.
- 3) T. Matsuo, Y. Tajima and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solid* 47 (1986) p.165.