

高圧条件における水と氷6と氷12のその場観察とラマン分光

In-situ observation and Raman spectroscopy of water, ice VI and ice XII under high pressure

川本 竜彦 [1]; 熊谷 仁孝 [2]; 中越 邁 [3]; 佐藤 良祐 [4]; 黒岩 健一 [5]; 高松 尚久 [6]

Tatsuhiko Kawamoto[1]; Yoshitaka Kumagai[2]; Mai Nakagoshi[3]; Ryosuke Sato[4]; Ken'iti Kuroiwa[5]; Tadahisa Takamatsu[6]

[1] 京大・理・地球熱学; [2] 京大・理・地物; [3] 京大・理・理; [4] 京大・理; [5] 京大・理・地物; [6] タロウ

[1] Inst. for Geothermal Sciences, Kyoto Univ.; [2] Geophysics, Kyoto Univ.; [3] Science, Kyoto Univ.; [4] Science, Kyoto Univ.;

[5] Earth and Planetary Sciences, Kyoto Univ.; [6] TALOU Co., Ltd

<http://www.vgs.kyoto-u.ac.jp/InetHome/kawamoto/>

はじめに

H₂Oの結晶である氷には、温度圧力条件により14種類以上の異なる構造が知られている。氷10を別にすると、それらは数GPa(数万気圧)以下の圧力条件で存在している。そのため、この圧力領域の水の相図はたいへん複雑なものになっている。氷の構造は、圧力温度によりそれほどまでに変化するので、水の構造を理解するために氷の構造を援用したくなる。この氷の多形のなかに2種類「非平衡な」氷が知られている。それは氷4と氷12である。氷4はブリッジマンが1935年に命名した(Bridgman, 1935, J Chem Phys)。この論文には、確認にいたるまでの興味深いエピソードが書かれている。1912年にBridgmanはすでに氷5と氷6を発見し命名しているのだが、氷4は「あるかもしれない」ので名前を空けておいた。このエピソードは少なくとも当時は「非平衡な結晶」を確認するのは現在よりもずっと難しかったことを示している。氷12は1998年にLobban et al. (1998 Nature)により発見された。面白いことに、まったく同じ年に、Chou et al. (1998, Science)が新しい相を発見したが、Lobban et al. (1998 Nature)の氷12と同一相であると、Salzmann et al. (2002 J Phys Chem)が提案している。氷12は氷6と氷5の安定な条件で非平衡に存在する氷であるが、いまだ肉眼でその場観察に成功した例はChou et al. (1998, Science)のみである。私達は水と氷6と氷12を高圧条件下で観察し、ラマンスペクトルを測定したので報告する。

水のラマンスペクトル

1で、ダイヤモンドアンビルセルを用いて水を加圧しながらラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルの周波数は圧力とともに連続的に変化せず、0.4GPa付近で折れ曲がりを見せる。この折れ曲がり、25、100、300で、Kawamoto et al. (2004 J Chem Phys)が報告した折れ曲がりに相当すると考える。この低圧の疎らな水から高圧の密な水への変化は連続的で、肉眼では相変化は認められない。

氷6のラマンスペクトル

1、13、25で、氷6のラマンスペクトルの圧力変化を観察した。氷6のラマンスペクトルの周波数と、水のは近いことを見いだした。水の一番高いピークは水素結合に束縛されない自由な分子だと考えられるが、それが氷6にないだけだ。また、室温室圧の水で観察されている籠状の6量体(Liu et al., 1996 Nature)は、氷6の構造単位そのものであることから、液体の水と氷6の構造が似ているということは、検討しても良い仮説だと考える。なお、分子構造模型については、ポスター講演をするので興味のある方はお越しいただきたい。本講演では、Kawamoto et al. (2004 J Chem Phys)で公表した300での水のスペクトルと、その温度で結晶化した氷7のスペクトルの関係についても時間があれば議論したい。

氷12のラマンスペクトル

氷12を私達は「偶然」作った。なんせ非平衡な氷なので、どうやって作るのかが重要な訳だが、まず氷6の圧力を下げ融解する過程で発見した。また、水を加圧することでも直接(多分直接だろう)氷12を作った。氷6と氷12の同定はなかなか難しい。ラマンスペクトルがとてもよく似ているからだ。ただし、スペクトルを分解すると違いが明らかになる。氷12と判断した根拠は2つあり、(1)融解曲線がChou et al. (1998, Science)とほぼ一致したこと、(2)ラマンスペクトルの特徴もChou et al. (1998, Science)と調和的であるからだ。ところが、私達の氷12はChou et al. (1998, Science)が報告していない新しい特徴を持っている。それはChou et al. (1998, Science)が報告したようにまるっこい形をしていなくて、自形面を持って成長している姿を観察した点である。氷12から氷6へどのように変化するかなど今後実験を進めたい。非平衡結晶の定量的な理解は現在でも難しいが挑戦したい。

謝辞

本実験は、2007年度後期、京都大学一般教育科目、地球科学実験Bで開始しました。

<http://www.gaia.h.kyoto-u.ac.jp/%7Egeoexp/>

その後、有志で追加実験を行いました。実験に参加してくれた他の学生さん（城戸保樹、澤登悠子、高木駿、中島正博、野口峻祐、藤巻光太郎、森脇僚介）に感謝します。