

高圧下における氷4のその場観察とラマンスペクトル

In-situ observation and Raman spectroscopy of ice 4 under high pressure conditions

鶴原 悠悟 [1]; 翁 昂平 [1]; 阪井 裕美子 [1]; 前田 勇樹 [1]; 熊谷 仁孝 [2]; 川本 竜彦 [3]

Yugo Tsuruhara[1]; Kohei Okina[1]; Yumiko Sakai[1]; yuuki maeda[1]; Yoshitaka Kumagai[2]; Tatsuhiko Kawamoto[3]

[1] 京大・理; [2] 京大・理・地物; [3] 京大・理・地球熱学

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

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

1. はじめに

水が我々にとって重要であることはもはや言うまでもないことであろう。しかし水はあまりにも身近に存在している物質であるため、その性質はすでに理解されていると考える人がいるかもしれない。だがそれは大きな間違いである。水はいまだに多くの謎をはらんでいる物質なのである。そして水の3相のうち最も直感的に構造を理解しやすい氷が、現在でも水の理解のために広く研究されている。

氷は温度圧力条件により17種類以上という他に類を見ないほど多くの異なる構造をとることが知られている。普段我々が見ている氷は氷1hという氷で、多々ある氷の結晶構造のうちのひとつでしかない。さらに、氷の中でも「非平衡」な氷が2種類あることが知られている。そのうちのひとつが氷4である。氷4は1935年にBridgmanにより発見された氷で、「非平衡」であるがために生成も難しく、いまだに謎が多い氷である。特に、氷4の高圧下での様子やラマンスペクトルはほとんど知られていない。(Chou and Haselton, Rev. High Pressure Sci. Tech., 1998)

そこで、今回我々は氷4の高圧下での観察およびそのラマンスペクトルの測定を試みた。

2. 氷4とは

前述の通り氷4は「非平衡」な氷である。他の氷とは異なり氷4は固定的な相を持たず、融解曲線より低温側では氷4が存在しうる。Chou and Haselton(1998)によると、氷4は約223Kで氷1hとともに生成し、温度を上げると三重点で融解を始め、融解曲線上の点で完全に融解する。

3. 実験方法

我々は今回ダイヤモンドアンビルセル(以下DAC)を用いて、水を高圧状態とし、液体窒素を用い低温状態とした。DACとは2つのダイヤモンドでサンプル(今回は水)を挟み両側から加圧することで高圧を発生させる装置である。圧力の測定にはルビー蛍光法、温度の測定には熱電対を用い、ラマンの測定には顕微ラマン分光法を用いた。ルビー蛍光法とは、ルビーにレーザーを当てることで発する蛍光が圧力をかけることで変化していくことを利用して圧力を測定する方法である。ラマン分光法とは、物質にレーザーのような単色光を照射し散乱される光を分光器に通し得られたスペクトルより物質の構造を知る方法である。

4. 実験の結果

4-1. ラマンスペクトル

氷4のラマンスペクトルを測定する上で我々が最も頭を痛めたのは氷6と似ているということであった。我々の装置で測定した氷6のラマンのピークは 3227cm^{-1} で、氷4のピークは 3206cm^{-1} であり、氷4のラマンの形も氷6を少し押しつぶしたような形であった。ピークの値は圧力により変化することも有り得るため、我々は一時測定に失敗したと考え、諦めかけた。

しかし、あらためてデータを整理してみるとある次のことに気がついた。氷2の領域に存在している氷が、氷2のラマン(ChouほかScience, 1998)の形をしていないのだ。そしてその形が、先ほどの氷4だと思われた氷のラマンと酷似しているのだ。氷4は氷2の安定な領域でも存在しうる。しかし、氷6がここで存在することは不可能と言える。ということは、先ほどの氷が氷4である可能性が出てきた。つぎに、我々は融点について考えることにした。

4-2. 融点

氷の融点は融解曲線上に乗るはずであるので、融点は相の特定のために有効な情報となる。まず我々は先ほどから比較に用いている氷6の融点を相図にプロットした。すると確かに氷6の融点付近にのることを確認した。次に氷4だと思われる全ての氷の融点をプロットしたところ、それらは融解曲線(Chou and Haselton, 1998)付近にのることを確認した。そしてそのラマンスペクトルは全て似ていた。

5. 考察

氷4か氷6と思われる氷のラマンスペクトルが氷2の領域で観測され、このラマンスペクトルは明らかに氷2のラマンスペクトルとは異なる。そして、このラマンスペクトルを持つ全ての氷が従来知られている氷4の融解曲線付近で融解した。以上2点より我々は氷4の生成とラマンスペクトルの測定に成功したと考える。

6. おわりに

我々の実験の流れと結果を簡略に記したが、実際に我々が測定したラマンスペクトルや画像の詳細は講演で報告する。興味を持たれた方は我々の講演にお越しください。

謝辞 本実験は、2008年度後期、京都大学一般教育科目、地球科学実験Bで実施しました。

<http://www.gaia.h.kyoto-u.ac.jp/public.html/>

実験に参加してくれた他の学生さん（林雅弘、高桑七大海、池田英樹）に感謝します。