ラマン分光法によるアモルファス氷の研究

1999年1月

お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 物質科学専攻

高崎裕美子

Abstract

Liquid water is an extremely familiar material in our life. However, its nature has not yet been fully elucidated. Especially in the metastable region, liquid water have many anomalies compared with other liquids.

Recently a new idea which explains an origin of some anomalies of liquid water in the supercooled region suggests that the liquid water could exist in two phases, denoted as the high density liquid (HDL) and the low density liquid (LDL). This means the existence of a first-order liquid-liquid phase transition which ends in the critical point. In this idea, an existence of liquid-liquid critical point coud be the origin of the well-kown anomalises of liquid water. However this hypothesis remains untested experimentally, because the supercooled water can't be stable between the homogeneous nucleation temperature T_H and the crystallization temperature T_X . On the other hand it has been found that the two kinds of amoruphous ices can exist in below T_X . They are called a high density amoruphous ice (HDA) and a low density amoruphous ice (LDA). These two amoruphous ices are transformed each other by a first-order phase transition. This fact also suggests the existence of a first-order liquid-liquid phase transition.

In the present work we report Raman spectroscopic measurements of HDA and LDA and investigate the nature of the hydrogen bond by low frequency Raman spectroscopy. We have revealed the effect of annealing temperature to the Raman spectral profiles at the transition between HDA and LDA.

The following results are obtained. A geometric structure and a hydrogen bond of HDA is different from those of LDA. The structure of LDA is similar to the tetrahedral structure of icelc(Ih). From a similarity of the low frequency Raman spectra of HDA and supercooled water, the hydrogen bonds of these two states are similar. The transition between the HDA and the LDA and between the LDA and the icelc are reconfirmed as a first-order transition from the annealing temperature dependence of the peak frequencies.

論文要旨

我々にとって水は最も身近でありながら、その物性について謎の部分が多い。特 に過冷却状態において、他の単純な液体に比べ多くの特異性がある。しかし、近 年、実験や計算機シュミレーションにより、過冷却状態における水の特異性を理解 する新しい考え方として、「水の第二臨界点仮説」という仮説が提唱されている。 この仮説は、過冷却状態において、水には2つの液体状態(Low Densiy Liquid、 High Density Liquid)が存在し、互いに一次の相転移をする。さらに、その液一 液相転移現象には臨界点が存在すると仮定している。つまり、この仮説では、水の 特異性はこの臨界点近傍の揺らぎに原因があるとしている。しかし、実際に、第 二臨界点が存在するとされる温度領域(自発的核形成温度 T_H と結晶化温度 T_X の 間)は水が結晶化してしまい実験的に第二臨界点の存在の確認は困難である。

ところが、最近、*T_X*以下に密度の異なる2つのアモルファス氷(Low Densiy Amorphous ice[LDA]、High Density Amorphous ice[HDA])の存在が確認され、大 きな体積変化を伴う一次の構造相転移をすることが分かった。このようなアモル ファス氷の存在とLDA — HDA 相転移現象は、水の液一液相転移現象の存在を示 唆するもであり、HDA と LDA の構造解析やアモルファス氷と液体の水との構造 上の関係を調べることは、水の特異性の本質を理解する上で非常に重要である。

本研究では、低振動ラマン分光法を用いて、HDA と LDA を測定し、そのスペ クトルから水分子間の水素結合状態を調べた。また、HDA から LDA への相転移 過程における HDA のアニーリングの効果が水素結合状態にどのような影響を及ぼ しているかをスペクトルの変化から調べた。その結果、HDA と LDA に水素結合 状態、及び、クラスターの幾何学的構造が異なり、LDA の水分子は四面体構造を とった氷 Ih(Ic) 似た構造をとっており、HDA と過冷却水の低振動ラマンスペクト ルの類似性から、この2つの状態における水素結合の状態が極めて似ていること がわかった。また、ラマンスペクトルのアニーリング温度依存性から、HDA から LDA、及び、LDA から氷 Ic の転移は不連続的な、一次相転移を示していることが 確認された。

Π

目 次

1	序章	1
	1.1 水の特異性について	1
	1.2 水の構造	1
	1.3 水、氷の相図	4
	1.4 アモルファス氷とは	5
2	アモルファス氷の研究の現状	7
	2.1 第二臨界点仮説の研究	7
	2.1.1 Supercooled Water	7
	2.1.2 三島の研究	10
	2.2 今後の課題と本研究における実験の意義	12
3	ラマン散乱について 1	.3
	3.1 ラマン散乱の概要	13
	3.2 ラマン散乱の原理と理論	13
4	実験の概要 1	7
	4.1 目的	17
	4.2 実験の方針	18
	4.3 試料の作成	20
	4.4 測定装置	22
	4.5 アニーリングの温度効果の実験について	24
5	実験結果 2	25
	5.1 氷とアモルファス氷のスペクトル	25

6 実験の議論と考察

$\mathbf{32}$

6.1	氷の	スペクトルとの比較	32
	6.1.1	高振動ラマンスペクトル(図 5.1)から分かること	32
	6.1.2	低振動ラマンスペクトル(図 5.3)から分かること	33
6.2	X線[回折、非干渉性非弾性中性子線回折による実験例	35
6.3	アモノ	ルファス氷のモデル	38
6.4	アモノ	ルファス氷のアニーリング温度依存性	40
	6.4.1	アニーリング効果によるピーク振動数の変化	40
	6.4.2	比熱の測定による HDA のアニーリング温度依存性	42
	6.4.3	高振動ラマンスペクトルによる HDA のアニーリング温度依	
		存性	43

7 まとめ	44
付録	45
参考文献	47
謝辞	49

1 序章

1.1 水の特異性について

我々にとって水は最も身近な物質であり、生命活動を営む上でも欠かすことの できない物質の一つである。しかし、最も身近でありながら、その物性について は謎の部分が多く、他の単純な液体に比べ多くの特異性を持っている。よく知ら れている例は、融点や沸点が異常に高い、誘電率や比熱が異常に大きいこと等が あげられる。低温においては、3.984 ℃で密度が最大になる、過冷却状態の水では 約一45℃に向かって比熱が発散するような振る舞いを見せるなどの特異性も示 す。[1, 2]

1.2 水の構造

液体の水のように流動性をもった物質に対して、「構造」とは時間による構造の 揺らぎも含まれている。このような概念はEisenbergとKauzmann(1968年)によっ て提唱され、水の「動的構造」と呼ばれた。また、水のX線回折による動径分布 関数の解析により、1個の水分子のまわりには平均して約4.4個の水分子が存在し ていることが明らかになっており、液体の水が~10⁻¹²秒より短い時間内では、水 素結合よりつながった、5個の水分子による歪んだ四面体構造のクラスター(ペン タマー)が存在していると考えられる。つまり、液体の水は結晶構造をもった氷 の構造の名残を持っていると考えられる。[1]



図 1.1: 原子のファン・デルス・ワールス半径に基づいて描いた氷 Ih の結晶構造 (Pimentel and MacCellan, 1960)

次に、水の動的構造の基本となる氷の構造について簡単に説明する。図 1.1 は 氷 Ih の結晶構造をファンデルスワールス半径に基づいて描いたものである。この 図を見て分かる通り、氷は六員環構造を基本とした構造をとっており、一つの水 分子に対し4個の隣接分子で四面体的に囲まれている。また、それぞれ水分子間 は、他の化学結合より約10倍弱い水素結合により結ばれており、この水素結合の 距離は約276 pm (2.76 Å)である。このような水の動的構造、及び氷の構造は分 光学的な観点から図(1.2)のようにまとめることが出来る。

 τ_v は振動の平均周期を示し、 τ_d は回転及び並進的な拡散運動の平均時間間隔を示す。Eisenberg と Kausmann は、 τ_v より短い時間スケールの構造を I 構造(瞬間的構造)、 τ_v と τ_d の間の時間スケールの構造を V 構造(振動によって平均された構造)、 τ_d より長い時間スケールを D 構造(拡散によって平均された構造)と呼び、水及び氷の構造を、観測する時間領域により、これらの3つの構造に分けて考えることを提唱した。0 ℃の氷 Ih の場合は τ_v は約2×10⁻¹³秒で、 τ_d は約10⁻⁵秒であり、これが動的な構造からみた水と氷の違いということになる。[1,2]



図 1.2: 氷と水における分子論的過程の時間スケールと実験技術

1.3 水、氷の相図

図 1.3 は低温における水と氷の相図である。縦軸が温度(K)を、横軸が圧力 (GPa)を示しており、1 GPaは1万気圧になる。私達の暮らしている領域は図 1.3 でいうと、ほとんど0 GPaのあたり(正確には 10⁻⁴ GPa)となり、この圧力下 では273Kで液体から固体の相(私達が普段目にしている氷 Ihの相)になるの が分かる。更に、温度を下げていくとアモルファス氷や、高圧氷を昇温させた時 に転移して作られる氷 Ic が存在する領域となる。

今までの研究により、氷 Ih は椅子型と舟型の六員環を組み合わせた hexagonal 構造をもち、氷 Ic は椅子型の六員環のみでできた cubic 構造を持つ(図 1.4)。ま た、更に高圧領域をみていくと、多彩な結晶構造(氷 II ~氷 XII)を持った氷の相 が存在している。[1, 2, 9]

1.4 アモルファス氷とは

「固体の水」である氷は、本来、結晶構造をとっているが、アモルファス氷は結 晶構造をとっていない固体のことをいう。しかし、このアモルファス状態は私達 の生活している温度領域(常温、常圧)では存在できず、150 K(結晶化温度 [*T_X*])以下で準安定状態として存在できる。また、最近になってアモルファス氷に は、密度が約20%も異なる2種類の状態(高密度アモルファス氷 [HDA]、低密 度アモルファス氷 [LDA])が存在していることがわかってきた(図1.3)。これら の2種類のアモルファス氷は、熱測定の実験により、1次の構造相転移をおこす ことが知られている。そして、これらアモルファス氷の研究は水の物性を知る上 で非常に重要であると考えられている。

T_X 以下の低温でしか存在できないアモルファス氷は、自然界では宇宙空間に存 在しており、宇宙の氷(低密度アモルファス氷 [LDA])として研究が進められて いる。また、低温冷凍保存に重要な役割を果たす(高密度アモルファス氷 [HDA]) ので、この方面でも研究が進められている。

また、アモルファス氷の生成法にはいくつかあり、水蒸気を低温基盤に積もら せる蒸着法(LDAの生成法)や、細かい水滴を低温物質に高速でぶつける急冷法 (LDAの生成法)、氷 Ih に低温で高圧力を印可し押しつぶす高圧法(HDAの生成 法)などがある。[3, 6, 7]



図 1.3: 低温における水、氷の相図



図 1.4: 氷 Ih と氷 Ic の結晶格子

(左図が氷 Ih、右図が氷 Ic)

2 アモルファス氷の研究の現状

2.1 第二臨界点仮説の研究

2.1.1 Supercooled Water

水は、他の単純な液体に比べて多くの特異な性質を持っていることが知られて いるが、その原因については未だ完全に解明されているわけではない。しかし、近 年、その原因追及の研究が進み、多くの実験や計算機シュミレーションによって、 第二臨界点仮説という新い概念が生まれてきた。液体の水は、一般的に0℃で固 体(結晶氷 Ih)に相転移するが、ごみやちりなどの核形成のきっかけとなる不純 物が含まれていない純水な水では、約-38℃(235 K)まで準安定な液体の状態 (過冷却状態)で存在することが可能である。特に、この過冷却状態で、水の特異 性が顕著になる。例えば-45℃に向かって比熱がするなど、その例である。

Speedy(1982年)et al. はスピノーダル曲線により水の過冷却状態の境界を定 義したが、Stanley、Pool、et al. の研究者(1992年 Boston University)はその 領域より更に低温でも、過冷却水が高密度水(High Density Liquid [HDL])、低密 度水(Low Density Liquid [LDL])と言う、密度が約 20 %異なる「液体の水」と して存在できるのではないかという仮説を提唱した。この2 種類の水には相境界 線があり – 50 ℃、1000 気圧(0.1 GPa)のところに臨界点が存在するとした。一 般的に臨界点、及びその近傍では比熱のような物理量が発散する傾向にあり、そ の兆候は臨界点付近の広い領域にまで影響を及ぼしていると考えられる。従って、 もし – 50 ℃、1000 気圧(0.1 GPa)に臨界点が存在するとしたら、その近傍であ る – 20 ℃の過冷却領域、常温、常圧でも、水の特異な振る舞いが生じるはずであ ると考えられる。ところが、現実には – 38 ℃以下で水は結晶化してしまい、液体 の状態でいることができない。そのため、実験的にこの第二臨界点の存在を確か めるところまでいたっていない。

しかし、最近の実験的な研究によると、約-120 ℃(150 K)以下で、高密度な アモルファス氷(High Density Amorufous ice [HDA])と低密度なアモルファス氷

7

(Low Density Amorufous [LDA]) という2種類のアモルファス氷の存在が確認され、これら2種類のアモルファス氷がそれぞれ HDL (High Density Liquid [HDL]) と LDL (Low Density Liquid [LDL]) に対応するものであると考えられるように なった。そして、Mishima、Stanley により HDA と LDA の境界線が相図上に挿入 され、第二臨界点仮説の研究に貢献した(図 2.1、図 2.3)。

図 2.1 は低温における水、氷の相図(図 1.3)を簡単にし、第二臨界点仮説を想定にして描かれた図である。 T_H は氷の自然核形成温度と呼ばれ、水が過冷却状態でいられる限界の温度を示し、 T_X は結晶化温度と呼ばれ、温度を上昇させていく時にアモルファス氷が結晶になってしまう限界の温度を示している。そして、 C_1 は第一臨界点を示し、 C_2 は第二臨界点を示している。

ここで述べられた、HDLとLDLは、第二臨界点仮説により、 $T_H \ge T_X$ の間の領域で存在していると提唱された。しかし、実際、この温度領域では、過冷却水は液体で存在することができず結晶化してしまう。

[11, 6, 7, 8]



Pressure

図 2.1: 第二臨界点仮説による、水、氷の相図の略図 C_1 : 第一臨界点 C_2 : 第二臨界点 T_H : 自然核形成温度 T_X : 結晶化温度 HDL: high density liquid LDL: low density liquid HDA: high density amorphous ice LDA: low density amorphous ice

2.1.2 三島の研究

前節で述べたようなアモルファス氷の研究は、まず最初に Mishima(1984年) らにより、高密度アモルファス氷(HDA)が作成されたことにより始まった。この HDAは、氷 Ih を常圧で77 K まで冷し、その状態で1.1 GPa(11,000 気圧)まで高 圧をかけ転移させることにより作られた。また、135 K において、蒸着法や急冷法 で作られる低密度アモルファス氷(LDA)に圧力をかけていくと、約0.4 GPaのと ころで急激な体積変化を伴って HDA に転移し、圧力をぬいていくと約0.1 GPaの ところで急激な体積変化を伴って LDA にまた転移することもわかった。(図 2.2) つまり、約150 K 以下、約0.2 GPa(2000 気圧)でヒステリシスをともなった可 逆的な変化(体積変化約20 %)が HDA(1 気圧 1 cm³ 当り約1.17 g)と LDA(1 気圧 1 cm³ 当り約0.94 g)の間で起こることがわかった。この不連続な変化は1次 の相転移である。

さらに、Mishima らは約 150 K以下のアモルファス相と約 235 Kより上の液体の 相との関係を結びつけるために、液体や結晶氷を圧力融解に伴う熱測定によって、 融解曲線を求めた。(氷が圧力で融解する前に他の高圧氷の結晶の核発生をふせぐ ため、エマルジョン(粒径約5 μ m)にした水や氷を使用した。)そして、Mishima らはこの融解曲線のギブスエネルギー(液体のギブスエネルギー=固相 から固相の融解曲線のギブスエネルギー)を求めた。図 2.3 はギブスエネルギー を体積変化(($\frac{49}{dP}$)_T = V)に変えて、温度、圧力、体積で表したグラフである。 低温相及び高温相の実験データーの外挿により、丁度しわよせとなった位置を第 二臨界点と考えた。しかし、まだ実際に第二臨界点があると予想される領域(図 2.1 の $T_H \ge T_X$ 間の領域)では実験が困難なため実験的には確かめられていない。 [3, 6, 7, 8, 9, 10]



図 2.2: アモルファス氷の体積変化



図 2.3: 水の2状態モデルにおける、水、氷の相図 [10]

2.2 今後の課題と本研究における実験の意義

図 2.1 は図 1.3 を省略して描かれた、水の 2 状態モデルにおける水と氷の相図で ある。 T_X は自然核形成温度といい、水が過冷却状態でいられる限界温度で、 T_H は 結晶化温度といい、温度を上昇させて行った時にアモルファス氷が結晶になってし まう限界の温度である。現在、特に課題となっているのが、この T_X から T_H にか けての領域である。この領域は第二臨界点の存在の確認と、液相とアモルファス相 の関係を考えるうえで非常に重要となる。しかし、この領域では通常の水は結晶 でしか存在できないので、先に述べたような高密度水(HDL)と低密度水(LDL) の存在を確認するための実験は非常に困難である。解決策の一つとして、水をエ マルジョンにするなど工夫はなされているが、まだ実際のところ、よい実験手段 は見つかっていない。

しかし、近年、アモルファス相と液相が構造的にどのような関係にあるのかを 明らかにすることをめざして、X線回折実験、非干渉性非弾性中性子回折実験が なされており、熱力学的だけでなく構造的な側面からも研究が進むことが期待さ れている。

そこで、私たちはその一環としてラマン分光法、特に低振動数領域(5 cm⁻¹~ 350 cm⁻¹)を用いてLDAとHADの構造解析をし、結晶氷と過冷却水のスペクト ルとの比較によりアモルファス氷の構造や水素結合状態について考察した。

3 ラマン散乱について

3.1 ラマン散乱の概要

ラマン散乱とは、物質に可視光を入射させたときに、その物質を構成している原 子や分子の固有の運動によって入射光の振動数が変調させられる現象である。そし て、その変調によって生じた散乱光を観測することにより、その物質の物性を知る ことが出来る。単一振動数 ν_0 の光を、格子振動や分子振動の固有振動数が ν_i の物 質に照射したとき、入射方向と異なる方向に散乱されてくる微弱な散乱光を観測 すると、その中に入射光と同じ振動数 ν_0 を持つレイリー散乱光の他に、 $\nu_0 - \nu_i$ と $\nu_0 + \nu_i$ の振動数を持つ光が存在する。その $\nu_0 \pm \nu_i$ の振動数を持つ光をラマン散乱 光という。ラマン散乱光のうち振動数が低くなった $\nu_0 - \nu_i$ 成分をStokes光、振動 数が高くなった $\nu_0 + \nu_i$ 成分を anti- Stokes 光という。そして、入射光とラマン散乱 の振動数差 $\pm \nu_i$ をラマン振動数(Raman frequency)又はラマンシフト(Raman shift)という。このラマン振動数は物質に固有のものである。[4,5]

3.2 ラマン散乱の原理と理論

ラマン散乱について厳密に論じるためには、量子論に基づく導出をしなくては ならないが、ここではまず古典論によって簡単に記述することにする。ラマン散 乱は先に述べたように原子や分子の固有振動による変調によって生じるが、その 変調は分子の分極率の変化によって生じる。

電場の強さが $E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t$ である振動数 ν_0 の入射光を分子にあてると、分子中の電子が影響を受け、分極 *P* が誘起される。

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \tag{1}$$

一般に分極には電子分極、イオン分極、配向分極があるが、入射光が可視光であ る場合には電子内の電子の移動により電子分極が起こる。従って、ここで使われ ている分極率αは電子分極率を表す。また、3次元空間で分極率αを扱うと、テ ンソルによって以下のように表せる。

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{yx} & \alpha_{zx} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{zy} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$
(2)

ここでは簡単のため1次元で説明する。分子が振動数 ν_i で振動していると、電場 によって分子内の電子雲の運動は ν_i の周期で変調を受けると考えられる。そして、 分子に固定した座標系で基準座標 Q を考え、その微小変位 $\Delta Q = l \cos 2\pi \nu_i t$ で 分極率 α_0 を展開し1次の項までとると、以下のようになる。

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \Delta Q = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) l \cos 2\pi \nu_i t \tag{3}$$

式(3)を式(1)に代入すると、

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} l E_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right) \left\{\cos 2\pi \left(\nu_0 + \nu_i\right) t + \cos 2\pi \left(\nu_0 - \nu_i\right) t\right\}$$
(4)

のように分極が表せる。従って、式(4)の第一項からは入射光と同じ振動数 ν_0 の散 乱光(レーリー散乱)が放出され、第二項、第三項からは $\nu_0 \pm \nu_i$ ($\nu_i > 0$)の散乱 光が放出されていることが分かる。これがラマン散乱光に対応し、 $\nu_0 + \nu_i$ 、 $\nu_0 - \nu_i$ 、 の散乱光がそれぞれアンチストークス光、ストークス光である。また、入射光と 散乱光の振動数差 $\pm \nu_i$ がラマン振動数(ラマンシフト)となる。式(4)から分かる とおり、

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right) \neq 0 \tag{5}$$

でないとラマン散乱は観測されない。つまり、分極率が変化するような分子振動 のみがラマン活性といえる。

以上がラマン散乱の原理を古典論で説明したものであるが、そこで述べられた物 質固有のラマン振動数は、量子論では物質中の種々の運動状態に相当するエネル ギー準位によって表される。物質と入射光が衝突する際に、物質の運動状態は入 射光のエネルギー *hv*₀ によって始状態から終状態に遷移され、その時衝突によって エネルギーが *hv_i* だけやりとりされる。このエネルギー分 *hv_i* がちょうどラマン振 動数に相当するものである。(図 3.1) そして、この場合 *hv_i* は分子振動や結晶の 光学フォノンの励起エネルギーである。では、実際に分光器で測定された物理量



図 3.1:物質の二準位モデルとラマン散乱

をどのように表しているのかについて説明する。先程述べたように入射光と物質 のエネルギーのやりとりにより、散乱光には電場の変動成分が含まれる。電場変 動は分子の振動、回転、熱揺らぎなどの分極率や誘電率の揺らぎ(電子雲のラン ダムな揺らぎ)が原因となる。このような散乱光の電場変動をフーリエ変換する と、単位振動数当たりどれだけ強度成分があるか表すことができる。これが散乱 光の強度スペクトルで、次のように書ける。

$$I(\omega)\Delta\omega = \sum_{\omega_n} \left\langle |b_n|^2 \right\rangle \tag{6}$$

 $I(\omega): スペクトル強度 \Delta \omega : 観測の振動数幅 <math>b_n:$ フーリエ展開後の各電場成分の振幅

ここで、Wiener-Khinchinの定理を適用すると、スペクトル強度は分極率の相関関数をもちいて以下のように表せる。

$$I(\omega_1, \omega_2, K) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \left\langle \alpha_{21}(K, t) \alpha_{21}(K, 0) \right\rangle$$
(7)

 $\omega = \omega_1 - \omega_2$

 $K: 入射光と散乱光の波数ベクトルの変化 (K_1 - K_2)$ 基準振動が微小振動であることを仮定して、平衡位置の周りで展開すると、式(7) は振動モードの相関関数に書き直される。すると揺動散逸定理を用いることがで き、最終的にラマン散乱のスペクトル強度は以下のような系の動的感受率 $\chi(\omega)$ の 虚数部とボーズ因子の積で表すことができる。

 $I(\nu) = A(\nu_0 - \nu)^4 (n(\nu) + 1) \chi''(\nu)$ (8)

 $\nu_0(=f_0/c): 入射光の振動数$ $\nu(=f/c): ラマン振動数$ 但し振動数の単位は cm^{-1} を使っている A: 定数 $(n(\omega)+1): ボーズ因子$ $(\nu_0 - \nu)^4: 散乱電磁波の散乱効率$

式 (8) よりラマンスペクトル $I(\nu)$ から系の動的感受率の虚数部 χ "(ν) を求めるこ とができる。ラマン分光の低振動数領域では系の動的感受率の虚数部 χ "(ν) に変 換すると、各モードの形が見易くなる。従って、本研究で得られた低振動数ラマ ンスペクトルはこの系の動的感受率の虚数部 χ "(ν) で示されている。[4, 5]

4 実験の概要

4.1 目的

先に述べたように、近年、水の物性の解明につながる新しい考えの一つである第 二臨界点仮説により、 $T_H \ge T_X$ 間の領域(図 1.3、図 2.1)で、第二臨界点を伴っ た一次の液一液相転移を引き起こす 2 つの液体状態(HDL、LDL)が、液体の水 に存在すると提唱された。そして、すでに T_X 以下で存在が確認されたアモルファ ス氷(HDA、LDA) と 2 つの液体状態(HDL、LDL)の相図上でのつながりを実 験的に証明していくことが、今後の大きな課題である。そこで、アモルファス氷 (HDA、LDA)の物性的な研究は非常に重要となる。その手段(非干渉性非弾性 中性子散乱、X 線回折など、)は様々であるが、本研究では、低振動ラマン分光法 を用いた。また、実験するにあたり、以下のように目的を大きく三つに分けた。

- 低振動数ラマンスペクトルの解析から HDA と LDA の物性を明らかにする 方法を探る。
- この解析を通じて、液相とアモルファス相との構造上の関係を明らかにする。
- HDA と LDA の構造相転移が本当に一次であるかどうか確認する。

4.2 実験の方針

- HDAとLDAの動的構造を解析するために、主に低振動数領域(5 cm⁻¹~350 cm⁻¹)を中心にラマンスペクトルを測定することに重点をおいた。低振動数領域には水分子の分子間振動が現れ、特に、水のHydrogen Bonded Networkの構造が分かる。水は、水分子による水素結合を介して、歪んだ四面体構造(ペンタマー、図 4.1)をとっていると考えられている。そして、一般に水や氷の分光実験では、約190 cm⁻¹の振動モードは四面体クラスターの分子間 O-O 伸縮振動を示し、また約60 cm⁻¹の振動モードは分子間 O-O-O 変角振動を示していると言われている。190 cm⁻¹のモードに関しては、水分子間の O-O 伸縮振動を示していることがほぼ確立されているが、60 cm⁻¹のモードに関してはまだ十分議論されていない。そこで、私たちは190 cm⁻¹のモードを変化から、氷(Ih、Ic、氷IV)や過冷却水の構造を比較検討した。そして、水が四面体構造(ペンタマー)をとっているという観点から、HDAとLDAが構造上どのようになっているか考察し、液体の水(過冷却水)や氷(Ih、Ic、氷IV)の構造の関連性について議論した。
- HDA と LDA が本当に一次の構造相転移をするか確かめるために、取り出した HDA のアニーリング温度を徐々に変化させ、そのアニーリングの温度効果に対する 190 cm⁻¹のモードのピークシフトについて議論した。(図 4.4 参照)
- 60 cm⁻¹のモードに関しては、状況がまだ確立されていないなどの理由もあるが、実験では、スペクトルの強度が弱くレーザーの直接光(プラズマ線)や空気の回転スペクトルが入ってしまい、データのSN比が悪いため、本文では詳細な考察はさけた。



図 4.1: **氷の四面体構造**

4.3 試料の作成

試料は無機材質研究所の三島氏の協力によりつくられた。直径1 cm 高さ約2 cm の円筒形のインジウムのカプセルに水(H₂O)をいれ、液体窒素で77 K に冷やす。 その後、徐々に圧力を上げていき、約1.1 GPa(1.1 万気圧)のところで HDA に 転移させる。そして、より安定な HDA の試料を作成するため、1.5 GPa で約150 K までアニーリングし、再度 77 K に戻してから圧力を戻した。この HDA の試料 を液体窒素中(77 K)で取り出し、実験を行った。(図 4.2)

このような 1.5 GPa での HDA のアニーリングにより、HDA はより均一な構造 をとることが出来る。X 線回折や肉眼でも確認できる。例えば、X 線回折実験に よる X 線写真の結果から、アモルファス構造を示すリングがアニーリングにより、 より明確に変化する。肉眼では、白濁した氷がアニーリングにより透明になる。こ のように、アニーリングは構造を促進させる効果がみられる。



図 4.2: 試料の作成過程

 LDA、氷 Ic、氷 Ih、 liquid water の試料に関しては以下にまとめて示す。但

 し、測定温度(過冷却水以外)はすべて 77 K である。

- HDA: 1.5 GPa で約 150 K でアニーリング
- LDA: HDA を1気圧(0.1 MPa)下で約110 K で相転移させる。
- 氷 Ic: 上で作成した LDA を約 150 K で結晶化させた。
- 氷 Ih: 冷蔵庫で出来た透明な氷を1気圧(0.1 MPa)下で77 Kに急冷した。
- 氷Ⅳ (VI): 1.5 GPa で 165 K まで温度を上昇させて HDA を結晶化。
- liquid water:1気圧下で263 Kの過冷却水を使用。

4.4 測定装置

測定温度は常に液体窒素温度である 77 K で行った。円筒で中身がくりぬいてあるステンレス内にアモルファス氷をおき、その周りを液体窒素で満たし、常に容器内の温度が 77 K に保つようにした。(図 4.3)また、HDA は直径 2 mm~5 mm 位の小片でなるべく乱反射を防ぐため、なるべく透明なものを使用した。

励起光源はAr⁺ イオンレーザーを使用し、波長は488 nm、出力は400 mW と した。分光器は4スリット二回折格子型分光器(Jovin-Ybon U-1000)を用いた。



図 4.3: 試料を載せる台

4.5 アニーリングの温度効果の実験について

先に述べたような方法 (図 4.2) で取り出した HDA をまず 77 K で測定した。そ れから、数度温度を上げて、すぐ 77 K に戻し測定をし、更に数度温度を上げて、 また、すぐ 77 K に戻し測定をした。この方法を繰り返し、上げる温度を徐々にか えていった (図 4.4)。このようにして、HDA から LDA、LDA から氷 Ic のスペク トルの変化 (200 cm⁻¹ 付近のピークシフト)を測定した。但し、測定温度は常に 77 K である。また、今回の実験で HDA から LDA、LDA から氷 Ic の転移温度は、 それぞれ約 110 K、約 155 K である。



図 4.4: アニーリング温度変化の方法

5 実験結果

5.1 氷とアモルファス氷のスペクトル

図 5.1 は高振動ラマンスペクトル (0 cm⁻¹~4000 cm⁻¹)、図 5.2 は高振動ラ マンスペクトルの 2800 cm⁻¹~3800 cm⁻¹の領域を示し、図 5.3 は低振動ラマン スペクトルを示している。特に、本研究では低振動スペクトルの O-O 伸縮振動ス ペクトル (約 190 cm⁻¹~約 220 cm⁻¹)のモードに注目した。表示してあるスペ クトルは 263 K で測定された supercooled liquid water、氷 Ih (263 K) と77 Kで 測定された HDA、LDA、氷 Ic、氷 Ih、氷IVである。図 5.3 の低振動ラマンスペク トルでは、縦軸をラマン強度から得られた動的感受率の虚数部 χ "になおして表示 した。横軸は図 5.1、図 5.3 ともラマン振動数である。



図 5.1: 氷の高振動数ラマンスペクトル



図 5.2: **2800** cm⁻¹~3800 cm⁻¹における、氷の高振動数ラマンスペクトル



図 5.3: 氷の低振動数ラマンスペクトル

5.2 アニーリング効果によるアモルファス氷の低振動数ラマンスペ クトル

- 図 5.4 はアニーリング温度を変化させて測定した低振動数ラマンスペクトルの結果である。
- 図 5.5 は分子間 O-O 伸縮振動モード(約 190 cm⁻¹~約 220 cm⁻¹)のピーク位置の振動数(最も強度が強く現れたスペクトルのピーク位置)をアニーリング温度の関数としてプロットしたものである。縦軸がピーク振動数、横軸がアニーリング温度である。このデータは非常に再現性よくとれた。HDAから LDA は、約 110 K ではじけるように大きな体積変化を示して転移し、LDA から Ic は約 155 K でわずかな体積の膨張をして転移した。



図 5.4: アニーリング効果による低振動数ラマンスペクトル

 $\mathbf{T}_{an} \textbf{=} \textbf{annealing temperature}$



Annealing Temparature [K]

図 5.5: アモルファス氷のアニーリング温度依存性

6 実験の議論と考察

6.1 氷のスペクトルとの比較

6.1.1 高振動ラマンスペクトル(図 5.1)から分かること

特に、2800 cm⁻¹~3800 cm⁻¹の領域(図 5.2) に着目した。

- (a) HDA と LDA のスペクトルの比較により、HDA と LDA はアモルファス氷で ありながら、全く異なるスペクトルが現れた。
- (b) HDA と supercooled liquid water のスペクトルの比較より、HDA と supercooled liquid water のスペクトルがブロードで非常によく似ており、最も顕 著に現れている分子内 O-H 伸縮振動モードのピーク位置もほぼ同じである。
- (c) LDA と Ic(Ih) のスペクトルの比較より、LDA は 77 K で測定した Ic(Ih) に似ているが、分子内 O-H 伸縮振動を示すピークは LDA の方がややブロードであった。
- (d) 高圧氷の氷IVはスペクトルの形は Ic や Ih に似ているが、最も強度が強く現れたピーク位置(分子内 O-H 伸縮振動)は、同様に高圧で作られた HDA に近い事が分かった。
- (e) このような高振動ラマンスペクトルの結果はKlug[19] らによって行われた実験にも同様の結果が得られている。

6.1.2 低振動ラマンスペクトル(図 5.3)から分かること

- (a) 図 5.3 ではまず、約 60 cm⁻¹ と約 190 cm⁻¹ ~約 220 cm⁻¹ 付近にモードがでていることがよく分かる。このスペクトルは水や氷一般にみられるものであり、アモルファス氷が水素結合を基本とした四面体構造に近い構造をとっているのではないかと、考えられる。また、全体的に見るとスペクトルは、HDA と supercooled liquid water、LDA と結晶氷が、それぞれ類似している傾向にあることが分かる。
- (b)本研究では、特に、四面体構造(図 4.1)をとった水分子の分子間O-O 伸縮 振動モード(約 190 cm⁻¹~約 220 cm⁻¹付近)に着目をして以下の事を考 察をした。
 - (i) HDAとLDAの比較により、6.1.1の(b)で述べた高振動スペクトルの 結果と同様に、アモルファス氷でありながら、HDAとLDAのスペクト ルは全く異なる形を示した。特に、HDAの分子間O-O伸縮振動モード とLDAの約160 cm⁻¹~約320 cm⁻¹のモードは明らかに異なってい た。また、LDAのスペクトルで最も強度が強いピーク位置とHDAの分 子間O-O伸縮振動モードのピーク位置においては、LDAの方が高振動 側に約30 cm⁻¹程シフトしていた。

★ 以上より、HDA と LDA はアモルファス氷でありながら、幾何学的 に異なる構造をもち、水素結合状態も異なっていると考えられる。

(ii) HDAと supercooled liquid water のスペクトルは、モードの位置が全体的に、HDAの方が高振動側に少しシフトしているが、非常によく似たブロードなスペクトルの形を示した。

★ 以上より、HDAと supercooled liquid water は動的構造が類似して いると考えられ、HDAの Hydrogen-Bonnded-Networkの構造が、liquid water の場合と等価な関係にあると考えられる。 (iii) LDAとIc(Ih)の比較により、LDAはアモルファス氷でありながら、Ic
 (Ih)と非常によく似たスペクトルを示した。しかし、約160 cm⁻¹~
 約320 cm⁻¹のモードで、最も強度が強いピークはLDAの方がIc(Ih)
 に比べややブロードになっていることが分かる。

★ Ic(Ih)とLDAの低振動数ラマンスペクトルが似ていることから、 Icが理想的な四面体構造をとっているのに対し、LDAは歪んだ四面体 構造をとっていると考えられる。

- (c) HDA と高圧氷である氷IVのラマンスペクトルの比較より、以下のことが言 えた。
 - (i) 190 cm⁻¹のピーク位置が HDA と高圧氷である氷IVで非常に近い。
 - (ii) 高圧氷はペンタマー同士がその隙間に入り込んだような結晶構造をとっているといわれている。
 本研究だけでは HDA もペンタマー同士がその隙間に入り込んだような構造をとっているとは言えない。しかし、このような高圧氷と HDA の構造の類似性を考えて、HDA と LDA の構造を計算機でシュミレートした研究([18]) も報告されている。(図 6.4)
- (d)約60 cm⁻¹のモードに関してはどのスペクトルにもモードがでていること は確認されたが、空気の回転スペクトルやプラズマ線の影響によりSN比が 非常に悪く議論できなかった。しかし、今回の実験で、HDAとLDA両方に 約60 cm⁻¹のモードが確認されたのは大きな成果なので、今後SN比の改善 が望まれる。

6.2 X線回折、非干渉性非弾性中性子線回折による実験例

図 6.1 は X 線回折の実験結果を示し、図 6.2 と図 6.3 は非干渉性非弾性中性子回 折の実験結果である。(1 meV は 8 cm⁻¹ に換算できる)

まず、図 6.1 から、鋭いピークを示した結晶氷(氷 Ih、氷 Ic)とブロードなピー クを示した HDA、LDA、Liquid に、明らかに大きな違いがあることが分かる。こ のことより、長距離秩序において HDA と LDA がアモルファスの構造を反映して いるといえる。

図 6.2は、HDA、LDA、Ih、Ic のスペクトルであるが、鋭いピークを示した LDA や結晶氷(Ih、Ic)と、ブロードなピークを示した HDA に、明らかに大きな違い があることが分かる。14 meV 付近のピークに関してはこの 4 つのスペクトルに あまり違いがみられないが、14 meV~40meV に関しては、HDA のスペクトルと LDA、Ih、Ic のスペクトルに大きな違いがみられる。つまり、最近接原子付近に はあまり違いがみられないが、第二最近接原子以降に HDA と結晶氷に違いがみら れる。しかし、LDA の方は結晶氷と非常に近いスペクトルを示している。従って、 中距離秩序に大きな違いがあるのではないか、といえる。

図 6.3 は Ih、 氷IV、 HDA の非干渉性非弾性中性子線回折の実験結果である。こ の結果は高圧氷と低圧氷のスペクトルの比較がよく分かり、氷IVと HDA の約 50 meV 以降のモードが、Ih より約 10 meV 程エネルギーの低いほうにシフトしてい ることが分かる。従って、高圧氷(氷IV、HDA)と低圧氷(Ih)の違いは、長距 離秩序に反映されると考えられる。そして、結晶氷(氷IV、Ih)とアモルファス氷 の比較では、ここでも 14 meV~40meV にあらわれ、結晶氷(氷IV、Ih)とアモル ファス氷の違いが、中距離秩序の違いに反映されると考えられる。[14, 15, 16, 17]

また、このような高圧氷(氷Ⅳ、HDA)の結果より、後で述べるが、HDA の hydrogen bonded network が互いに組み合った構造(図 6.4)をとることがわかる。



図 6.1: アモルファス氷と氷 Ih(Ic) の X 線回折実験 [14] a:HDA, b:LDA, c:Ic, d:Ih, e:liquid



図 6.2: アモルファス氷と Ih(Ic) の中性子回折実験 [15, 16]



図 6.3: アモルファス氷と高圧氷(氷Ⅵ)の中性子回折実験[17]

6.3 アモルファス氷のモデル

ボストン大学の Muratt らによにより、5つの水分子のクラスター(ペンタマー) による二つの凝集エネルギーを持つポテンシャルモデル(図 6.4)が提唱されてい る。一般的に良く知られているのは、2粒子間の距離(r)とその斥力によるレナー ド・ジョーンズのモデルである。Muratt らは、腕を張って周りの4つの分子と水 素結合してネットワーク構造を作っているペンタマーを考えた。そして、その間 に働く2つの状態を想定した斥力のモデルと、それに対応する2つの凝集エネル ギー(図 6.4)を考えた。一つはペンタマー同士が隙間に入り込んだ時(HDA)の 凝集エネルギーで、もう一つはペンタマー同士が腕を張って水素結合をしている 時(LDA)の凝集エネルギーである。また、このモデルの2つの凝集エネルギー に対応する2つのアモルファス構造の違いは高圧結晶氷と低圧結晶氷の間で見ら れる構造の違いである。[18]



図 6.4: 2つの凝集エネルギーによるアモルファス氷のモデル

6.4 アモルファス氷のアニーリング温度依存性

6.4.1 アニーリング効果によるピーク振動数の変化

- (a) 図 5.4 からアニーリング温度を上昇させるにつれて分子間 O-O 伸縮振動モー ド(約190 cm⁻¹~約220 cm⁻¹)が高振動側にシフトしている様子が分かる。
- (b) 図 5.5 は、アニーリング温度上昇に伴う、分子間 O-O 伸縮振動モード(約 190 cm⁻¹~約220 cm⁻¹)の、最も強い強度を示したピークシフトの様子を 表した図であるが、HDA から LDA、LDA から Ic と、それぞれ不連続に高 振動側にシフトしていることが分かる。
- (c) ピークシフトの様子から HDA、LDA、Ic がそれぞれ別の相であり、幾何学的な構造や水素結合状態も全く異なることが分かる。
- (d) HDA から LDA、LDA から Ic のピークシフトの様子は、明らかに一次相転
 移のような不連続変化をしている。
- (e) HDA から LDA のピークシフトは、LDA から Ic のピークシフトと異なり、
 転移温度 110 K まで、HDA の構造をまるで引きずったようにシフトしている。しかし、LDA の転移温度 110 K では、一次相転移のような不連続性がみられた。そこで、次の疑問点が出てきた。
 - 本当に HDA から LDA の転移が一次の構造相転移であるのか?
 - 引きずったようなピークシフトの様子は HDA と LDA の両方を含んだ 物質になっていることを示しているのか、あるいは、HDA 自身の構造 が変化しているのだろうか。

しかし、次章で説明する実験事実(アニーリング前の HDA とアニーリン グ後の HDA の比熱の測定実験、図 6.5)によると、アニーリング前とアニー リング後で熱量が大きく変化しているという結果が得られていることが分 かった。これより、アニーリングを行う温度を変えることによって HDA がア ニーリングによる構造変化をしていると考えられ、110 K での不連続なピー クシフトは1次相転移と考えられる。つまり、以下のことが言える。

★ 本研究における、HDA のアニーリング温度依存性によるピークシフト の実験事実と、比熱の測定結果(図 6.5)により、HDA はアニーリングの効 果が LDA や Ic に比べ大きい事が分かる。つまり、77 K で回収した HDA は 1 atm ではエネルギー的に安定した構造をとっていないと考えられる。

さらに、高振動数領域(2800 cm⁻¹~3800 cm⁻¹)での O-H 伸縮振動にお いても、低振動数スペクトルで見られたピークシフトに対応する変化が現れ ている(図 6.6)。

6.4.2 比熱の測定による HDA のアニーリング温度依存性

6.4 の (e) で述べたように HDA はアニーリング温度により構造変化をすると考えられる。それは図 6.5 により考えられる。図 6.5 は横軸が温度で縦軸が比熱になっており、LDA と HAD のアニーリング温度を変化させたときの比熱変化 [12] を示している。これをみるとアニーリング前とアニーリング後で比熱が大きく変化していることがわかる。



図 6.5: 比熱測定による HDA と LDA のアニーリング効果 [12]

6.4.3 高振動ラマンスペクトルによる HDA のアニーリング温度依存性

低振動数ラマンスペクトルと同様に高振動ラマンスペクトル(2800 cm⁻¹~4000 cm⁻¹)でもアニーリング温度変化による O-H 伸縮振動のピークシフトの結果(図 6.6)が得られている。図 6.6 がその結果であるが、横軸がアニーリング温度で、縦 軸が O-H 伸縮振動のピーク振動数を示している。



図 6.6: アモルファス氷の高振動数スペクトルにおける O-H伸縮振動のピークシフト [13]

7 まとめ

- HDAとsupercooled liquid waterの低振動数ラマンスペクトルが非常によく 似ていることから、この二つの状態における水素結合の動的構造が極めて似 ていると考えられた。
- LDA と結晶氷(氷 Ic、氷 Ih)の低振動数ラマンスペクトルが似ていること から LDA がかなり歪んだ四面体構造をとっていると考えられた。
- アニーリング温度変化により HDA はエネルギー的に安定な方向に構造変化 をしていると考えられた。
- アニーリング温度依存性の実験により、HDA から LDA、LDA から氷 Ic の 転移の不連続性が一次相転移を示していると考えられた。
- 今までの研究により水や氷 Ih など 60 cm⁻¹のモードの存在は確認されているが、本研究によりアモルファス氷にも 60 cm⁻¹のモードが存在することが分かった。

付録



図 7.1: HDA の低振動数ラマン散乱と中性子回折実験の比較



図 7.2: LDA の低振動数ラマン散乱と中性子回折実験の比較



図 7.3: Ic の低振動数ラマン散乱と中性子回折実験の比較



図 7.4: Ih の低振動数ラマン散乱と中性子回折実験の比較

参考文献

- [1] W. Kauzumann, D. Eisenberg, 関集三・松尾隆祐訳:水の構造と物性、み すず書房、1983
- [2] 鈴木啓三著:水および水溶液、共立出版
- [3] 三島修、日本雪氷学会誌、 59 巻 2 号、1997
- [4] 濱口宏夫、平川暁子編:ラマン分光法(日本分光学会測定法シリーズ 17)、学会出版センター 1988
- [5] 水島三一郎、島内武彦著:赤外吸収とラマン効果(共立全書 129)、共立出版 1988
- [6] O. Mishima, Calvert, L. and Whalley, E., Nature, vol. 310, pp. 393-395, 1984
- [7] O. Mishima, L. D., Calvert and E. Whalley, Nature, vol. 314, pp. 76-78, 1985
- [8] Osamu Mishima, J. Chem. Phys., 100 (8), pp. 5910-59121994
- [9] Osamu Mishima, Nature, vol. 384, pp 546-549, 1996
- [10] Osamu Mishima and H. Eugene Stanly, Nature, vol. 392, pp. 164-168, 1998
- [11] Phlip Ball, New Scientist, pp 30-32, 1 Augasut 1998
- [12] Y. Paul Handa, O. Misima and E. Whalley, J. Chem. Phys. 84 (5), pp.2766-2770, 1986
- [13] D.D. Klug, O. Misima and E. Whalley, J. Chem. Phys., Vol. 86, No. 10, pp.5323-5328, 1987
- [14] L. Bosio et. al., Phys. Rev. Lett. 56, pp. 460-463, 1986
- [15] J. Li, J. Phys. Chem. 105 (16), pp. 6733-6755, 1996

- [16] J. Li and P. Jenniskens, Planet. Space Sci., vol. 45, No. 4, pp. 469-473, 1997
- [17] A. I. Kolesnikov et. al., Physica B, 213, pp. 474-476, 1995
- [18] Muratt Canpolat, Chem. Phys. Lett., 294, pp. 9-12, 1998
- [19] D. D. Klug, Osamu Misima and E. Whalley, Physica, 139 and 140B, pp. 475-478, 1986

謝辞

本研究を進めるにあたり、常に丁寧なご助言、ご指導をして下さった冨永靖徳 教授に心より感謝致します。実験の取り組み方や、考え方など様々なことを教え て頂き、多くの勉強や実験をする機会を得ることができました。また、北海道で の研究会の参加など貴重な経験を与えてくださり、冨永研究室に在籍した卒業研 究を含め3年間を有意義に過ごすことができました。

試料の作成に際しましては、無機材質研究所の三島修さんに大変お世話になり、 心より感謝いたします。実験に際するアドバイスや、その結果についてのディス カッションなど、ご支援とご協力を頂き、多くの知識を得ることができました。

また、実験を進めるにあたり、多くのご指導と助言をして頂いた鈴木芳治さん に深く感謝致します。測定に際するご指導、ご支援ならびに有益なアドバイスに より、多くのことを学ぶことができました。

富永研究室の梅原利宏さん、研究室の先輩である天羽優子さん、氏家知子さん、 研究室の同輩である宮原ちひろさん他、研究室の方々には、研究に関するだけで なく、多方面にわたりご支援、ご協力頂き、深く感謝致します。

そして、最後に、私の大学院進学を理解し、経済的にご支援下さった両親に心から感謝致します。