

ノート

T₂O氷用赤外セルの製作とスペクトル

林 秀治・金坂 績

富山大学理学部
〒930 富山市五福3190

An infrared cell for T₂O ice at 77K

Hideharu HAYASHI and Isao KANESAKA

Faculty of Science, Toyama University,
Gofuku, Toyama 930, JAPAN.

(Received July 31, 1991; accepted October 31, 1991)

Abstract

The infrared spectrum of T₂O ice has been discussed from the viewpoint of its stability on a film, whose structure was transferred from amorphous ice, I_a, into cubic ice at 90K within 10 minutes after forming such a film. A new infrared cell for Ice-I_a was made, where the KRS-5 plate for a T₂O film was held by In on the circular tube stored in liquid N₂. In cold runs it was confirmed that the cell was quite useful for ice-I_a, whose structure was kept in 6 hours even if He gas at about 2 Torr was added into the cell.

氷には十以上の結晶構造¹⁾が知られている。低圧下にはIce-I_b, Ice-I_c (準安定), Ice-XI, Ice-I_a (非晶質)がある。Ice-I_aは水蒸気を100K以下に保たれた基板上に蒸着すると得られる。この非晶質氷を加熱すると135K付近で結晶化して準安定なIce-I_cとなり, 190~220Kで安定なIce-I_bへと不可逆的に転移する。一方, 70K以下のIce-I_cに電子や紫外線を照射することによっても非晶質氷が得られる²⁾。

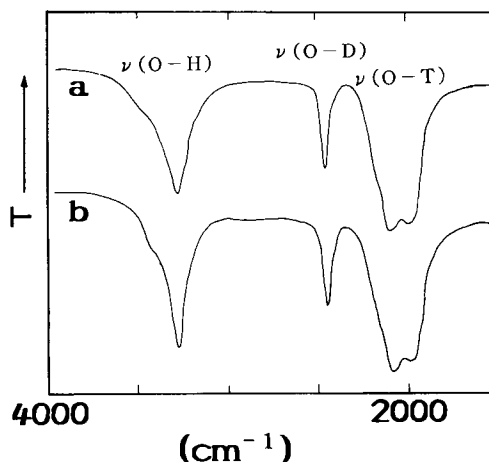


Fig. 1. Infrared spectra of T₂O ice at 90 K.
(a) t=0; (b) t=1hour.

T_2O 水では β 線による分子のイオン化や分解などのため構造に変化が起こることが期待できる。これまで報告した^{3, 4)} T_2O 水のO-X伸縮域(X=H, D or T)の赤外スペクトルをFig. 1 (a: 蒸着直後, b: 1時間後)に示す。Fig. 1で ν (O-H)の半値幅が1時間後減少したが、その後5時間変化しなかった。また、 ν (O-D)や ν (O-T)では6時間にわたり変化が見られなかった。この ν (O-H)での変化はH系でのIce-I_aからIce-I_cへのスペクトル変化とよく対応しており、蒸着直後のIce-I_aがおよそ10分でIce-I_cに相転移することがわかった。一方、 T_2O の非晶質相のスペクトルは測定できなかった。

Fig. 2に前回の実験^{3, 4)}で用いた赤外セル(旧セル)を示す。セルはステンレス製で、窓板にはKRS-5(透過範囲0.5~40 μ m)板を使用し、インジウムにてシールした。セルのデュワー底部に試料蒸着用のKRS-5基板を置いた。基板の温度はコールド実験でのIce-

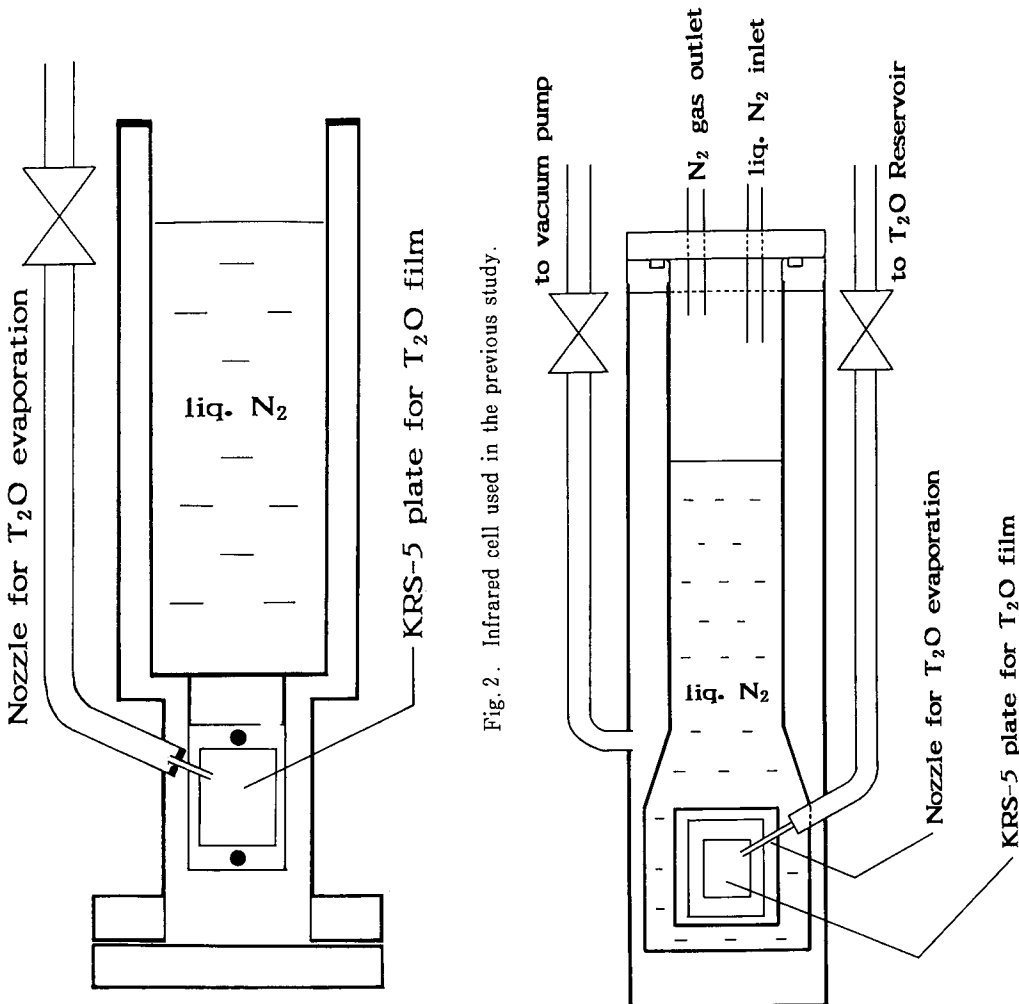


Fig. 2. Infrared cell used in the previous study.

Fig. 3. A new infrared cell for T₂O Ice-Ia at 77 K.

I_cのO—H伸縮振動数(3219cm⁻¹)から推定すると90±4 K⁽⁵⁻⁸⁾であった。従ってT₂O氷ではH系での結晶氷(Ice-I_c)への転移温度(130±10K)よりかなり低い温度で転移しており、β線の影響が大きいことがわかる。しかし、赤外セルの構造上、冷却効率が悪くβ線により90K以上になっていた可能性も考えられる。いずれにしても、非晶質氷の測定にはもっと冷却効率がよく試料部温度の低いセルを使用する必要があり、その試作を行った。またT₂O Ice-I_aが77Kでも不安定かどうか確認するため77Kの基板をもつ赤外セルの製作を試みた。

Fig. 3にT₂O Ice-I_a測定用赤外セルの概略を示す。セルには蒸着用ノズルと真空排気用パイプが溶接してある。試料蒸着用基板の周囲に液体窒素が入るようになっており、そのデュワー部とKRS-5基板はインジウムにより密着した。この結果、以前のものに比べ冷却効率がよくなっている。また、長時間にわたる測定を行うため、デュワーの上部には液体窒素流入用パイプと窒素ガス流出用パイプを取り付けた。今後、液体窒素流入装置と組み合わせ、測定を行う予定である。なお窓板はFig. 2では省略してあるが、試料蒸着用基板の上下にあり、旧セルと同様KRS-5板をインジウムにてシールした。

新セルでH₂Oを蒸着し赤外スペクトルを測定した。Ice-I_aのスペクトルが得られ、そのピーク位置は3259cm⁻¹であった。蒸着基板の冷却効率を検討するため、セル内に2 Torrのヘリウムを導入し6時間にわたりスペクトルを測定したが、変化は見られなかった。従って、新セルの冷却効率は十分であることがわかった。

文 献

- 1) N. H. Fletcher, The Chemical Physics of Ice, Cambridge Univ. Press (1970).
- 2) A. Kouchi and T. Kuroda, Nature, **344** (1989) 134.
- 3) 金坂 績, 林 秀治, 喜多勇人, 川井清保,
富山大学トリチウム科学センター研究報告, **9** (1989) 131.
- 4) I. Kanetsaka, H. Hayashi, H. Kita and K. Kawai, J. Chem. Phys., **93** (1990) 6113.
- 5) N. Ockman, Adv. Phys., **7** (1958) 199.
- 6) C. Haas and D. F. Hornig, J. Chem. Phys., **32** (1960) 1763.
- 7) J. E. Bertie and E. Whalley, J. Chem. Phys., **40** (1964) 1637.
- 8) A. H. Hardin and K. B. Harvey, Spectrochim. Acta, **29A** (1973) 1339.