

## ノート

### 77K での $T_2O$ 氷の赤外線吸収スペクトル

金 坂 績・林 秀 治

喜 多 勇 人・川 井 清 保

富山大学理学部  
〒930 富山市五福3190

### Infrared Spectrum of $T_2O$ Ice at 77K

Isao Kanesaka, Hideharu Hayashi, Hayato Kita  
and Kiyoyasu Kawai

Faculty of Science, Toyama University,  
Gofuku, Toyama 930, JAPAN.  
(Received December 25, 1989)

#### Abstract

The infrared spectrum of  $T_2O$  ice at 77K was observed in the region of 4000-330  $cm^{-1}$ . No remarkable changes in spectral features could be found in 7 hours. A slight change in bandwidth and frequency for the impurity band  $\nu(O-H)$  was noted in ~10 minutes, due possible to the phase transition from vitreous to cubic ice,  $I_c$ , based on similar change in cold runs.  $T_2O$  Ice- $I_c$  was considerably stable, whereas the bandwidth was ~4 times larger than that in  $H_2O$  ice, indicating increased ion mobility.

氷には種々の構造が知られているが、大気圧では Ice-I が安定である。Ice-I には六方晶、 $I_h$ 、と立方晶、 $I_c$ 、があり、また準安定なガラス状のもの、 $I_v$ 、も知られている。Ice-I では水素の位置に規則性がないことが種々の手段により明らかにされている。振動分光学的にも詳しく検討されており、フォノンによる散乱過程などが議論されている<sup>1-3)</sup>。一方、管ら<sup>4-6)</sup>は Ice- $I_h$  に KOH をドーブすると水素の位置に規則性が生ずることを見だし、Ice-XI と命名している。

$T_2O$  氷では  $\beta$ 線による分子のイオン化および分解等のため、構造等の変化が期待される。たとえば KOH をドーブした場合と同様にプロトンの移動度の変化、さらに構造変化などが考えられる。一方、 $T_2O$  氷ではトリチウム密度が高いため、 $T_2O$  氷そのものが不安定と

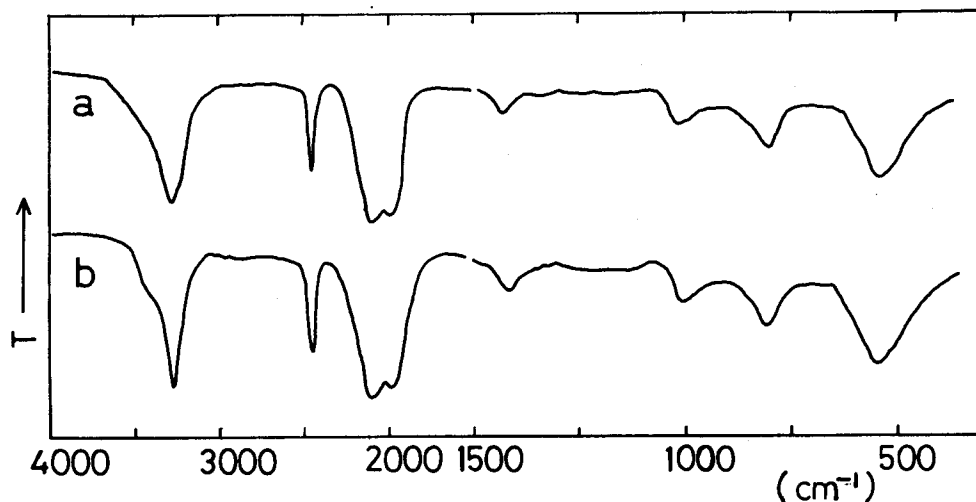


Fig. 1. Infrared spectra of T<sub>2</sub>O Ice at 77K. (a), *t* = 0 ; (b), *t* = 6 hours.

も考えられる。本報では安定な T<sub>2</sub>O 氷の蒸着膜の赤外スペクトルが測定できたので、その結果を報告する。

T<sub>2</sub>O は 320°C で 5 Ci の T<sub>2</sub> と 酸化銅 の 反応 により 得 た。な お、 トリチウ ム の 純 度 を 下 げ ない ため、 あ ら か じ め 反 応 系 を 約 100°C で 2 日 間 排 気、 脱 水 し た。 ま た、 反 応 系 は T<sub>2</sub> ア ン プ ル と CuO 管 以 外 は ス テ ン レ ス 製 で あ る。 低 温 赤 外 セ ル は ス テ ン レ ス 製 で 窓 板 は イ ン ジ ウ ム で シ ー ル し た。 赤 外 セ ル の デ ュ ワ ー の 底 部 に KRS - 5 基 板 の 試 料 部 を 置 き、 ノ ズ ル よ り 77 K の 基 板 上 に T<sub>2</sub>O を 蒸 着 し 氷 を 得 た。 蒸 着 は 数 秒 で 行 っ た。 コ ー ル ド 実 験 は 4 Ci 相 当 の H<sub>2</sub>O (H 系) を 用 い 行 っ た。 蒸 着 速 度 は H<sub>2</sub>O の 温 度 を -60 から ~ 0°C で 変 え コ ン ト ロ ー ル し た。 ま た 適 量 の 蒸 着 に 要 し た 時 間 は 4 時 間 ~ 数 秒 で あ る。

用いた赤外分光器は JASCO IRA - 302 型で、4000 - 330 cm<sup>-1</sup> 域を測定した。図 1 に蒸着直後 (*t* = 0) および 6 時間後 (*t* = 6) のスペクトルを示す。また図 2 に H 系で得た Ice - I の ν(O-H) 域の赤外スペクトルを示す。図 2 - a は Ice - I<sub>v</sub> で、b は Ice - I<sub>c</sub> のものである。表 1 には T 系での実測振動数および帰属を示す。

図 1 で 2000 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドが ν(O-T) である。スペクトルは全体的に非常に明瞭であり、6 時間後においてもほとんど変化が見られなかった。したがって T<sub>2</sub>O 氷はかなり安定

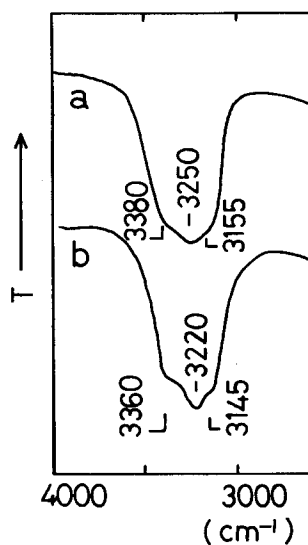


Fig. 2. Infrared spectra in the region of O-H stretchings of H<sub>2</sub>O Ice at 77K.

で、構造的に変化しないことがわかった。3280cm<sup>-1</sup>のν(O-H)や1429cm<sup>-1</sup>のδ(H-O-T)のバンドより試料に H の混入が認められるが、H<sub>2</sub>O に関するバンドは観測されず、H の割合は20%以下と考えられる。2443cm<sup>-1</sup>のバンドはν(O-D)に帰属される。その強度より D も数% T<sub>2</sub>アンプルに混入していたことがわかるが、これはマススペクトルによる結果<sup>7)</sup>と一致している。2443cm<sup>-1</sup>は DTO によるが、HDO ではν(O-D)は2423cm<sup>-1</sup>に観測<sup>8)</sup>されており、ν(O-D)域の分裂が期待される。一方、実測スペクトルには分裂(shoulder)が観測されず、HDO / DTO < 5 と考えられる。したがって先と同様 T の純度は80%以上であることがわかった。

図2においてbの方がaより全体的に波数が低くかつバンドがシャープである。この違いはIce-I<sub>c</sub>の方がより水素結合が強かつ配向的な不規則性がないことにより説明される。実験的にはIce-I<sub>v</sub>は蒸着膜を数秒で作れば生成することがわかった。また、30分でも同様である。一方、蒸着膜を4時間で作るとIce-I<sub>c</sub>に類似のスペクトルが得られるが、詳細は不明である。Ice-I<sub>v</sub>→I<sub>c</sub>の相転移は120~140Kでの熱処理により起こることが知られている<sup>1)</sup>。本実験でも同様にしてIce-I<sub>v</sub>からIce-I<sub>c</sub>を得た。なお図2の結果は報告されているもの<sup>1)</sup>とよく一致している。図2-bで3220cm<sup>-1</sup>がν<sub>3</sub>、3145cm<sup>-1</sup>がν<sub>1</sub>に帰属される。ν<sub>1</sub>とν<sub>3</sub>の分離は75cm<sup>-1</sup>であるが、ガスでは104cm<sup>-1</sup>であり<sup>8)</sup>、かなりの違いがみられた。

表2にT系におけるν(O-H)とν(O-D)の振動数および半値幅の経時変化を示す。t = 0と1時間でν(O-H)の半値幅が150から107cm<sup>-1</sup>と減少し、6cm<sup>-1</sup>低波数シフトするが、その後は変化しない。また、ν(O-D)などには変化は見られなかった。これは蒸着直後のIce-I<sub>v</sub>が約10分でIce-I<sub>c</sub>に相転移したことを示している。この変化はH系に比べ非常に速いが、β線の影響を考えれば充分可能と思われる。表2には3mol% HDOを含むIce-I<sub>n</sub>で観測されたローカルモードのバンド定数<sup>2)</sup>も示す。振動数は本研究で得られたものとほぼ一致しているが、半値幅はT系がかなりブロードである。特にT系でのν(O-H)の半値幅が110cm<sup>-1</sup>とH系<sup>2)</sup>の約4倍となっている。これまで半値幅は主に約200cm<sup>-1</sup>のフォノンによる散乱の項で説明されている<sup>3)</sup>。表2でH系よりD系で半値幅は狭く、フォノンによる散乱ではT系でさらに狭いと考えられる。したがって、T系での実測値より、T系ではプロトンなどの移動度が高いと考えた。これはまた水の再配向運動によるともいえる。Ice-XIはH系で72K、D系で76Kで相転移するが<sup>1-3)</sup>、T系でもプロトン移動度が高いことからIce-XIの生成が期待される。なおIce-I<sub>c</sub>とI<sub>n</sub>で振動分光学的な差異はないことが知られている<sup>1)</sup>。表1でν<sub>1</sub>とν<sub>3</sub>の分離は117cm<sup>-1</sup>であり、これはT<sub>2</sub><sup>18</sup>Oの気体での値<sup>9)</sup>、122cm<sup>-1</sup>とよく対応しているが、図2のH系とは異なるふるまいを示す。HTOによるν(O-T)は明確ではないが、ν<sub>3</sub>より幾分低波数域に期待できるので、2064cm<sup>-1</sup>とした。

本研究ではT<sub>2</sub>O氷の構造をIce-I<sub>c</sub>と同定した。一方、Ice-XIへの相転移の可能性が示唆された。このためには管らにより報告されているように、1週間以上にわたる測定が必

Table 1. Observed frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) and their assignments in  $\text{T}_2\text{O}$  Ice at 77K<sup>a)</sup>.

t / h r.		t / h r.		Assign.
0		6		
3 4 7 2	sh	3 4 6 4	sh	$\nu(\text{O}-\text{T}) + \delta(\text{HOT})$
3 2 9 1	s	3 2 8 0	s	$\nu(\text{O}-\text{H})$
2 4 4 6	m	2 4 4 3	m	$\nu(\text{O}-\text{D})$
2 1 7 4	sh	2 1 7 5	sh	$\nu_1 + \nu_T$ <sup>b)</sup>
2 1 0 4	s	2 1 0 2	s	$\nu_3$
2 0 6 4	sh	2 0 6 2	sh	$\nu(\text{O}-\text{T})_{\text{HTO}}$
1 9 8 8	ms	1 9 8 5	ms	$\nu_1$
1 4 2 9	w	1 4 2 9	w	$\delta(\text{HOT})$
1 0 2 3	wm	1 0 2 4	wm	$\delta(\text{T}_2\text{O})$
8 0 0	m	7 9 8	m	HOT lib.
5 4 1	s	5 4 1	s	$\text{T}_2\text{O}$ lib.

<sup>a)</sup> s : strong, m : medium, w : weak, sh : shoulder.

<sup>b)</sup>  $\nu_T$  : translational mode.

Table 2. Variation of frequencies and bandwidths ( $\text{cm}^{-1}$ ) with time <sup>a)</sup>.

t / h r.	0	1	2	6	H system <sup>b)</sup>
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3 2 9 1 (1 5 0)	3 2 8 5 (1 0 7)	3 2 8 3 (1 0 6)	3 2 8 0 (1 1 0)	3 2 7 9 (3 0)
$\nu(\text{O}-\text{D})$	2 4 4 6 (3 8)	2 4 4 7 (3 7)	2 4 4 5 (3 5)	2 4 4 3 (3 8)	2 4 2 3 (2 0)

<sup>a)</sup> Bandwidth in parentheses. <sup>b)</sup> From Raman spectra for 3 mol % HDO diluted water at 123 K. <sup>2)</sup>

要と考えられる。これらは今後検討する予定である。

### 謝 辞

トリチウムの取り扱いに際し、種々の便宜をはかっていただいた富山大学トリチウム科学センターの職員の方々に感謝いたします。

### 文 献

- 1) A.H.Hardin and K.B.Harvey, Spectrochim.Acta., **29A**(1973)1139.

- 2) J. R. Scherer and R. G. Snyder, J. Chem. Phys., **67**(1977)4794.
- 3) T. C. Sivakumar, S. A. Rice and M. G. Sceats, J. Chem. Phys., **69**(1978)3468.
- 4) Y. Tajima, T. Matsuo and H. Suga, Nature., **299**(1982)810.
- 5) Y. Tajima, T. Matsuo and H. Suga, J. Chem. Phys. Solids., **45**(1984)1135.
- 6) T. Matsuo, Y. Tajima and H. Suga, J. Chem. Phys. Solids., **47**(1986)165.
- 7) 松山政夫, 三宅 均, 市村憲司, 芦田 完, 渡辺国昭, 富山大学トリチウム科学センター研究報告, **6** (1986)39.
- 8) G. Herzberg, "Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules ", Van Nostland, New York(1960).
- 9) I. Kanesaka, M. Tsuchida, K. Kawai and T. Takeuchi, J. Mol. Spectrosc., **104**(1984)405.