

3P050

## 単結晶氷 $I_h$ の作製及びbasal面とprism面の切り出し

埼玉大院・理工

○高橋実里, 野嶋優妃, 山口祥一

### Preparation of basal and prism faces of single crystalline ice $I_h$

○Misato Takahashi, Yuki Nojima, Shoichi Yamaguchi

*Graduate School of Science and Technology, Saitama University, Japan*

#### 【Abstract】

The long-standing challenges of ice surface science include quasi-liquid layer, proton order / disorder, hydrogen-bond dynamics, etc. For studying these issues, it is of fundamental importance to produce well-defined optically flat surfaces of single crystalline ice. Here we report our latest effort to prepare boules of single crystalline ice  $I_h$  by following the Griggs-Coles method and expose its basal, primary prism, and secondary prism faces according to Shultz's method. We have established an experimental procedure to produce any desired surfaces of ice  $I_h$ .

#### 【序】

氷表面には、擬似液体層、プロトン秩序、水素結合ダイナミクスなどの興味深い物理化学的問題が数多く残されている。それらの研究においては、単結晶氷の任意の方位の光学的平坦面を自由自在に切り出して各種の実験に供することが必要不可欠である。今回我々は、Griggs-Coles 法[1]を用いて単結晶氷  $I_h$  のbouleを再現性良く生産し、Shultz らの方法[2]を参考にして basal 面, primary prism 面, secondary prism 面をbouleから切り出す実験手順を確立した。

#### 【方法・結果】

単結晶氷  $I_h$  の作製は Griggs-Coles 法[1]に従った。この方法は、水から氷への結晶成長方向を鉛直上方から下方への1次元方向に制限して、生じる多結晶の1粒だけガラスキャピラリーを通過させ、そのガラス管内で単結晶を成長させる、というものである。1日あたり約15 mmの成長速度で10日程かけてゆっくりと凍らせることで、直径25 mm、高さ150 mmの気泡のない一様な単結晶氷  $I_h$  のbouleを大量に再現性良く生産することができた。

このbouleの単結晶性は直交偏光子対を用いた観察によって確認した。結晶軸の方向を決定しbouleから面を切り出すにあたって、以下の3つの3次元直交右手座標系を定義する：実験室座標系  $X, Y, Z$ , boule座標系  $x, y, z$  (boule長軸を $z$ 軸とする), 結晶座標系  $b, a, c$ 。ここで $b$ 軸,  $a$ 軸,  $c$ 軸はそれぞれ primary prism 面, secondary prism 面, basal 面に直交する結晶軸である。 $Z$ 軸の正方向が切断方向,  $X-Z$ 面が切断面であり,  $X$ 軸の正方向は直交偏光子対観察の光の伝播方向と一致させる。 $Y$ 軸の負方向は切断面の法線方向となる。 $X$ 軸および $z$ 軸を回転

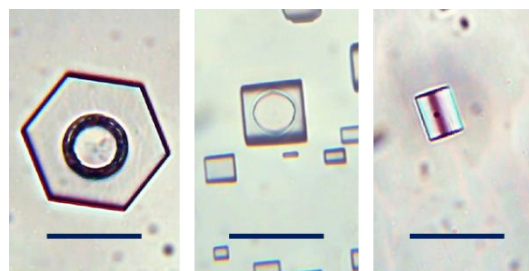
軸として **boule** を回転することによって **basal** 面や **prism** 面を含む任意の面を切り出すことができる。それには、実験室座標系と結晶座標系を関係づける次の式を用いる。

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \eta \cos \alpha - \sin \eta \sin \alpha \cos \theta & -\cos \eta \sin \alpha - \sin \eta \cos \alpha \cos \theta & \sin \eta \sin \theta \\ \sin \eta \cos \xi \cos \alpha + \cos \eta \cos \xi \sin \alpha \cos \theta - \sin \xi \sin \alpha \sin \theta & -\sin \eta \cos \xi \sin \alpha + \cos \eta \cos \xi \cos \alpha \cos \theta - \sin \xi \cos \alpha \sin \theta & -\cos \eta \cos \xi \sin \theta - \sin \xi \cos \theta \\ \sin \eta \sin \xi \cos \alpha + \cos \eta \sin \xi \sin \alpha \cos \theta + \cos \xi \sin \alpha \sin \theta & -\sin \eta \sin \xi \sin \alpha + \cos \eta \sin \xi \cos \alpha \cos \theta + \cos \xi \cos \alpha \sin \theta & -\cos \eta \sin \xi \sin \theta + \cos \xi \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b \\ a \\ c \end{pmatrix}$$

$c$  軸と  $z$  軸のなす角を  $\theta$ ,  $c$  軸と  $z$  軸を含む面と  $a$  軸のなす角を  $\alpha$ ,  $X$  軸を回転軸とした時の回転角を  $\xi$ ,  $z$  軸を回転軸とした時の回転角を  $\eta$  とした。  $\theta$  は直交偏光子対を用いた観察のみから決定することができる。  $\xi = \pi/2 - \theta, \eta = 0$  とすると、上の関係式から  $Y = -c$  となり、これらの  $\xi$  と  $\eta$  で  $c$  軸に直交する **basal** 面を切り出せることがわかる。このようにして **basal** 面を切り出して、(すぐ後に述べる) エッチピット画像を得ると、 $a$  を求めることができる。  $Y = -a$  となるように  $\xi$  と  $\eta$  を ( $\theta$  と  $\alpha$  から) 決めれば、**secondary prism** 面を切り出すことができる。同様に  $Y = -b$  とすれば **primary prism** 面が得られる。実際の切り出しにはバンドソーを用いた。

切り出した氷表面の面方位はエッチピット法によって確認した。エッチピット法とは、氷表面にエッチピットと呼ばれる熱腐食孔 (**negative crystal**) を形成させて、その面方位を反映したピットの形状から結晶軸を決定する方法である [3]。切り出した氷の片面を融かしてスライドガラスに貼り付け、滑走式マイクロームで表面を削った。その後フリーザー内に放置してアニーリングし、氷表面を光学的に平坦にした。1,2-dichloroethane に polyvinyl formal を溶解させた Formvar 溶液 10 ~ 30  $\mu\text{L}$  を、マイクロピペッターで氷表面に滴下し、カバーガラスを用いて氷表面全体に塗布した。5 分程経過するとピットが見え始め、これを生物顕微鏡に取りつけたカメラで撮影し、観察した。顕微鏡のサンプル台に置いた氷の周りには、自作したニクロム線ヒーターを輪にして置いており、電圧を調整して氷表面の温度を  $-10 \sim -15 \text{ }^\circ\text{C}$  に保ちエッチピット観察に最適化した。温度測定には熱電対を用いた。

図 1 に **basal** 面, **primary prism** 面, **secondary prism** 面を狙って切り出した表面に成長させたエッチピットの画像を示す。エッチピット像はそれぞれ六角形, 六角柱の側面, 隣り合う 2 つの側面を含む四角形 (中心に六角柱の辺を示す線がある) が現れており, 3 つの面を正確に切り出したことが分かる。



**Fig. 1.** The etch pit images of basal face (left), primary prism face (center), secondary prism face (right). Bars correspond to 30  $\mu\text{m}$ .

### 【参考文献】

- [1] D. T. Griggs and N. E. Coles, *SIPRE Report* **11** (1954) 1.
- [2] M. J. Shultz, A. Brumberg, P. J. Bisson, R. Shultz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** (2015) E 6096.
- [3] K. Higuchi, *Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University. Series 7, Geophysics* **1** (1958) 81.