

同位体希釈した単結晶氷 $I_h$ の偏光ラマン分光

埼玉大院理工

○塩谷優紀, 野嶋優妃, 山口祥一

Polarized Raman Spectroscopy of Isotopically Diluted  
Single-Crystalline Ice  $I_h$ 

○Yuki Shioya, Yuki Nojima, Shoichi Yamaguchi

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,  
Saitama University, Japan

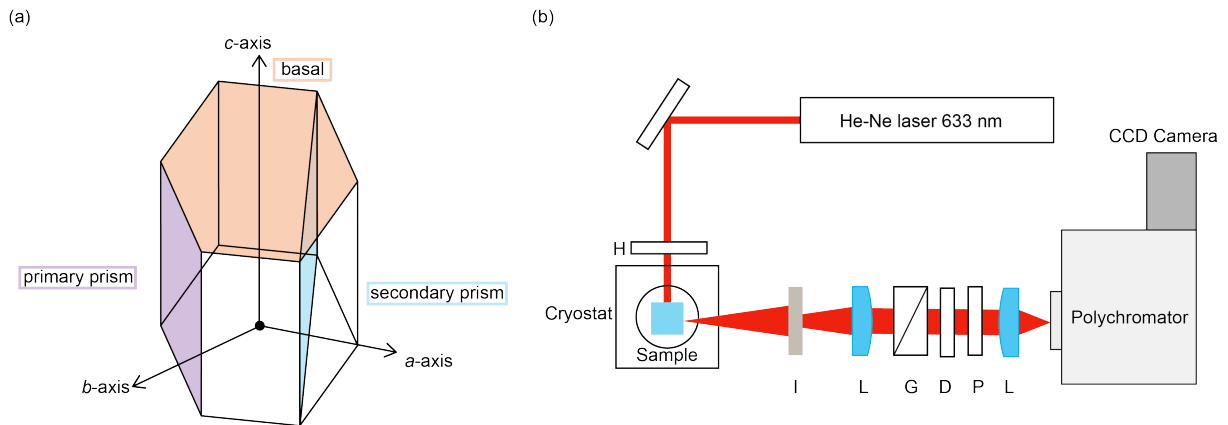
**【Abstract】** Ice  $I_h$  is the most stable phase under the ambient atmosphere. For thorough understanding of molecular structure and dynamics of single-crystalline ice  $I_h$ , Raman spectroscopy can provide fundamental information. Polarized Raman spectra of hexagonal single-crystalline ice  $I_h$  were reported by Scherer and Snyder [1], but they measured the spectra without locating the  $a$  and  $b$  axes that are perpendicular to the  $c$  axis. Last year, we prepared single crystals of ice with face orientations fully specified and measured the Raman spectra in the OH stretch region with all the polarization-face combinations [2]. Here we report polarized Raman spectroscopy of isotopically diluted single-crystalline ice  $I_h$  to disentangle broad spectral features in the OH stretch region. We will further discuss the temperature dependence of polarized Raman spectra of isotopically pure and diluted single-crystalline ice  $I_h$ .

**【序】** 氷  $I_h$  は大気圧下で最も安定な水の結晶相である。偏光ラマン分光法は、氷の構造やダイナミクスを議論する上で、最も基礎的な情報を与える。単結晶氷  $I_h$  の偏光ラマンスペクトルは既に報告されていたが [1]、その実験では結晶  $c$  軸に垂直な二つの軸 ( $a$ ,  $b$  軸) の向きは定められていなかった。昨年、我々は面方位を定めた単結晶氷  $I_h$  を製作し、その偏光ラマンスペクトルの測定を行い、ラマンテンソル成分について新しい知見を得た [2]。今回は、OH 伸縮領域の幅広いスペクトルをさらに詳細に理解するために、分子内及び分子間カップリングの寄与を低減した同位体希釈単結晶氷  $I_h$  の偏光ラマンスペクトルを測定した。さらに、同位体希釈比依存性と温度依存性についても議論する。

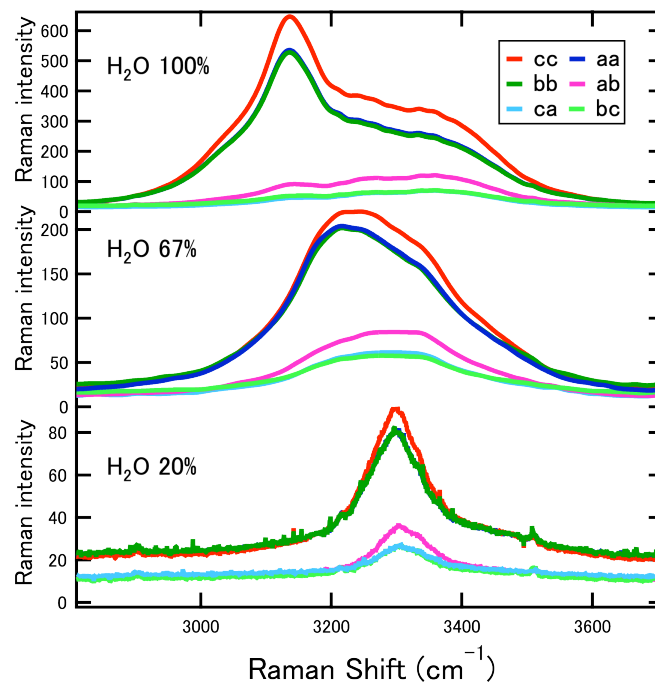
**【実験方法】** 単結晶氷  $I_h$  は Griggs-Coles 法 [3] を用いて製作した。H/D 交換する前の  $H_2O$  濃度を 100%, 67%, 20% とした 3 種類の同位体的に純粋および希釈した氷を測定に供した。Fig. 1a に示すように氷  $I_h$  は六方晶系に属し、basal 面は  $c$  軸、primary prism 面は  $b$  軸、secondary prism 面は  $a$  軸に直交する。得られた単結晶氷は Shultz らの方法 [4] に従って特定の面を切り出した。エッチピット法 [5] によって面方位を定めた試料を作製し、245 K で 6 通りの偏光組み合わせのラマンスペクトル測定を行った。また、単結晶氷  $I_h$  の偏光ラマンスペクトルの温度依存性を調べるために、光学クライオスタット (OptistatDN, Oxford Instruments) を用いた分光系を作製した (Fig. 1b)。3 つの面方位を同定した試料を作成し、77 K から 240 K まで測定を行った。

**【結果・考察】**  $H_2O$  濃度を 100%, 67%, 20% とした単結晶氷  $I_h$  の 245 K における OH 伸縮領域の偏光ラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。スペクトルのラベルは氷の結晶軸と偏光方向の対応を示す。例えば  $ab$  ならば、 $a$  は励起光の偏光方向と  $a$  軸が平行であることを示し、 $b$  は検出する散乱光の偏光方向と  $b$  軸が平行であることを意味する。

H<sub>2</sub>O 濃度が下がるにつれて、振動カップリングが低減され、OH 伸縮領域のバンドはピーク位置が高波数側にシフトし、幅が狭くなっていくことがわかる。また、H<sub>2</sub>O 氷の 3150 cm<sup>-1</sup> 付近の対称伸縮振動に帰属される強いバンドの強度が、先行研究 [1] とは異なり、*cc* と *aa* とで異なること、また *aa* と *bb*, *ca* と *bc* の強度は等しくなることを昨年度報告したが [2], 同位体希釈した単結晶氷の場合でも、6 成分の強度の関係は同様である事が分かった。発表では温度依存性についても議論する。



**Fig. 1.** (a) Crystal structure of hexagonal ice I<sub>h</sub>. (b) Schematic of the optical system. H: half wave plate, I: iris, G: Glan-Thompson prism, D: depolarization plate, N: notch filter.



**Fig. 2.** Polarized Raman spectra of single-crystalline ice I<sub>h</sub> with H<sub>2</sub>O concentration of 100%, 67%, 20% at 245 K.

### 【参考文献】

- [1] J. R. Scherer and R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 4794.
- [2] 塩谷, 高橋, 野嶋, 山口, 第10回分子科学討論会, 4P046 (2017).
- [3] D. T. Griggs and N. E. Coles, *Sipre Report* **11** (1954) 1.
- [4] M. J. Shultz, A. Brumberg, P. J. Bisson, and R. Shultz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** (2015) E6095.
- [5] K. Higuchi, *Acta Metall.* **6** (1958) 636.