

電子線照射により誘起される氷のプロトン無秩序相から秩序相への相転移

大阪大学超高压電子顕微鏡センター 小林 慶太
大阪大学大学院工学研究科(兼:大阪大学超高压電子顕微鏡センター) 保田 英洋

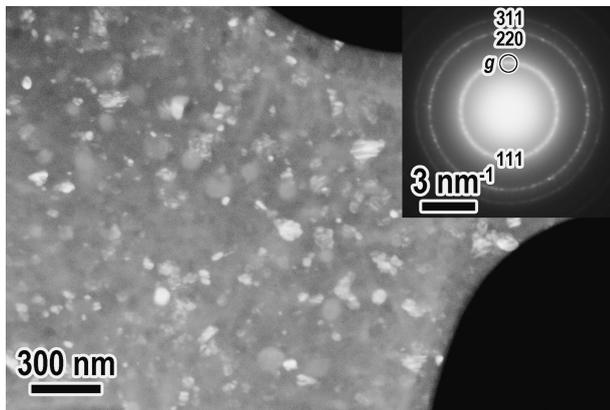


Fig. 1 電顕用マイクログリッドに堆積した氷薄膜の暗視野透過電顕像と対応する電子回折図形.

大気圧以下の圧力下において、水はプロトン無秩序相と呼ばれる無配向の水分子からなる六方晶型(I_h 相)あるいは立方晶型(I_c 相)の結晶(氷)を形成する。これらの氷はさらに低温で結晶中の水分子が配向したプロトン秩序相(XI相)へと相転移するが、天文学的な相転移時間を要するため通常は実験室的なタイムスケールではこれを観察することは出来ない。これに対して、我々は透過電子顕微鏡(透過電顕)観察における電子線照射下においては、氷のプロトン無秩序-秩序相転移が通常と比較して極めて短い相転移時間で生じることを明らかとした⁽¹⁾。Fig. 1は I_c 相の多結晶氷が形成されていることを示す、試料温度 95 Kにおける電子線照射前の電顕用マイクログリッドに堆積した氷薄膜の暗視野透過電顕像ならびに対応する電子回折図形である。Fig. 2(a)および(b)は加速電圧 200 kVでそれぞれ電子線量 $\sim 10^3$ および $\sim 10^4$ electrons/nm²において撮影された氷薄膜の電子回折図形である。電子線量の増加と共に氷 I_c 相由来の Debye-Scherrer 環に重畳して氷 XI 相で帰属しうる回折斑点が現れる。さらに超高压電子線(2.0 MV)照射下ではこの氷 XI 相に由来する回折斑点はより顕著に現れる(Fig. 3)。これらの結果から示唆される極めて短時間で生じる氷のプロトン無秩序-秩序相転移は、電子線照射によるイオン化により氷結晶中にプロトン欠陥が生じ、水分子の配向の駆動力となる水中のプロトン易動度が上昇したことに起因すると考えられる。

ここで明らかにされた氷が示す特異な相転移は、高エネルギー電子線を探針とし、電子線の影響を受けた局所構造を微視的に明らかにできる電子顕微鏡法なら

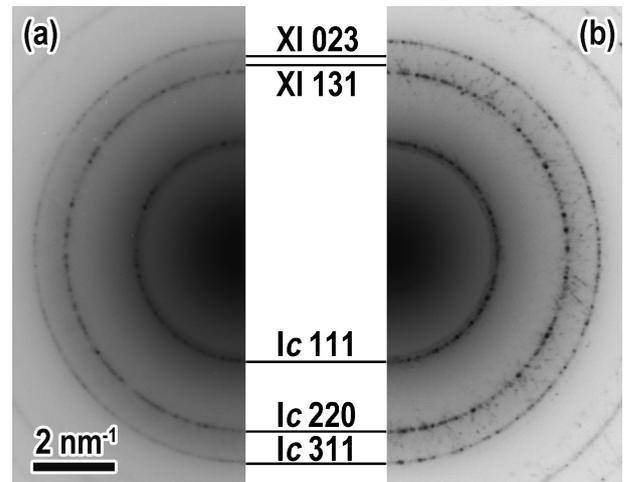


Fig. 2 加速電圧 200 kV で電子線量 (a) $\sim 10^3$ および (b) $\sim 10^4$ electrons/nm² において撮影された氷薄膜の電子回折図形.

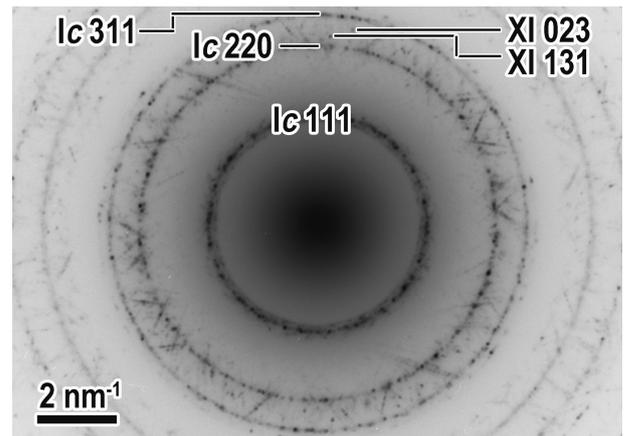


Fig. 3 加速電圧 2.0 MV で電子線量 $\sim 10^7$ electrons/nm² において撮影された氷薄膜の電子回折図形。より顕著に氷 XI 由来と考えられる回折斑点が現れる。

ではの知見と言えよう。

本稿で紹介した研究における超高压電子顕微鏡観察にあたり田口英次氏の協力を得た。謝してここに記す。

文 献

- (1) K. Kobayashi and H. Yasuda: Chem. Phys. Lett., **547**(2012), 9-12.

(2016年 7月25日受理)[doi:10.2320/materia.55.591]

Proton Disorder-order Phase Transition of Ice Induced by Electron Beam Irradiation; Keita Kobayashi* and Hidehiro Yasuda*,** (*Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki. **Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: *transmission electron microscopy, ultra high voltage electron microscopy, transmission electron diffractometry, ice, phase transition*

TEM specimen preparation: precipitation of vapor on a TEM microgrid

TEM utilized: Hitachi H-800 (200 kV) and H-3000 (2.0 MV)