

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870182

研究課題名(和文) 中性子・X線回折によるアモルファス氷の結晶化その場観察

研究課題名(英文) In-situ observation of crystallization of amorphous ice by x-ray and neutron diffraction

研究代表者

小松 一生 (Komatsu, Kazuki)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50541942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：塩は通常の氷にはほとんど取り込まれることがない。しかし、高圧氷にはかなりの量の塩分を含みうるということが、最近の研究でわかってきている。この塩を含む高圧氷は、低温高圧下でアモルファス氷から結晶化するという特殊な方法で生成されている。本研究期間では、この生成過程の基礎研究、すなわち塩分濃度の違いによるアモルファス化や結晶化の温度圧力を調べる研究を行い、またこの特殊な生成過程を応用した新規塩水和物の結晶構造解析にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Salt is generally not incorporated into normal ice. Recent researches revealed, however, that high pressure form of ice can incorporate significant amount of salt into its structure. This salt-incorporated high pressure ice is derived from a specific method - crystallized from an amorphous ice. I conducted fundamental study for this crystallization from the amorphous ice; for instance, crystallization temperature and pressure for different salt composition, and structure determination for a newly found high pressure form of salt hydrate.

研究分野：高圧結晶学

キーワード：アモルファス氷 高圧 結晶化

1. 研究開始当初の背景

地球は水の惑星と言われる。しかし、‘氷’としてならば地球以外にも水は大量に存在する。例えば氷は、彗星はもちろん、天王星や海王星といった惑星やその衛星、海王星軌道の外側を周るカイパーベルト天体等の太陽系外縁天体を構成する主成分であり、さらに、それらの天体のもととなる星間ガスから凝縮した氷の微粒子も宇宙空間に漂っている。氷と言えば、通常目にするのは六方晶の結晶構造を持つ氷であるが、大気圧以下で存在しうる氷には、六方晶氷の他にも立方晶氷およびアモルファス氷の少なくとも3種類が知られている。3種類の氷のうち、安定相は六方晶氷だけであるが、宇宙空間のような低温下では、準安定相である立方晶氷やアモルファス氷も天文学的な時間スケールで存在することも十分に考えられる。

近年、水溶液からアモルファス氷を介した後に結晶化した氷には、通常の氷には溶け込まない塩などの不純物が、かなりの量溶け込んでいることが明らかになってきた(Klotz et al., Nature Materials, 8, 405, (2009))。もし氷天体にアモルファス氷が存在するならば、氷と塩とは相容れないとする従来の考えを捨て、氷天体モデルの中に塩の存在を考慮しなくてはならないだろう。

一方、アモルファス氷を介した相転移について、水素の配置も含めた構造研究を展開するには、低温高圧下での X 線・中性子回折実験技術が欠かせない。しかし一般に、低温高圧下で X 線・中性子回折のその場観察を行うことは決して容易ではない。私はここ数年、 $-200\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0\sim 10\text{ GPa}$ 程度までの試料環境で中性子回折が行えるよう、多くの研究者と協力しながら準備を進め平成 23 年度に装置を完成させた。特に低温下でも加圧・減圧でき、さらに本研究に必要な大気圧まで減圧できるという特徴を合わせ持つのは世界でも本装置だけである。また、同時に東京大学地殻化学実験施設において、同様の温度圧力条件で X 線回折実験が行える環境も整えてきた。温度圧力を自由に変えながら X 線・中性子

回折測定ができる環境は世界的に見ても極めて稀で、本研究はこれを最大限に活かして進めてきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、水-塩系において、アモルファス氷を介して得られた結晶の X 線・中性子回折実験から、その相と構造の変化を追うことである。

ここでは主な研究成果として、新規に発見された塩化マグネシウム10水和物の構造解析(論文[11])について述べる。

3. 研究の方法

塩化マグネシウム水和物は、化学式 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表され、これまで $n = 1, 2, 4, 6, 8, 12$ の少なくとも 6 相が存在することが知られていた。このような塩水和物は高圧下でさらに多くの相を持つ可能性があるが、その結晶学的研究はあまり進んでいない。その理由はおそらく、塩水和物の高圧相が、良質な単結晶にも良質な粉末にもどちらにもなりにくいためであろう。塩水和物高圧相ができる過程で氷の高圧相が析出することも多く、析出した氷高圧相もやはり良質な単結晶/粉末のいずれでもないことが多い。しかし筆者らは、試料を一度急冷してアモルファス化させ、さらに低温のまま目的の圧力まで加圧して、その後昇温することで結晶化させる、という手法をとることで、新規塩化マグネシウム水和物の良質な粉末試料を得ることに成功した。

4. 研究成果

Fig. 1 は $\text{MgCl}_2 \cdot 25\text{D}_2\text{O}$ という組成になるよう調整した水溶液を、約 0.5 GPa で高圧セルの試料室に封入した後、 100 K まで冷却し、その後、荷重を28トンまでかけた状態で加熱していった過程の中性子散乱強度を示したものである。 246 K 以下ではアモルファスに対応するブロードなピークが見られるのみであるが、 249 K 付近から徐々にピークの本数が増え始め、 284 K 付近で氷 VII 相の

強いピークとともに新規塩化マグネシウム水和物に対応する複数のピークを確認することができる。同じ組成で室温のまま加圧しても同じ場所にピークは出現するものの、粒径が粗大になるためにピーク強度は実験ごとに大きくばらつく。今回、一旦アモルファスを経由することで、試料室全体が均質な固体となって、ランダムな配向を持つ多くの結晶核が生じ、良質な粉末を得ることができたものと考えられる。

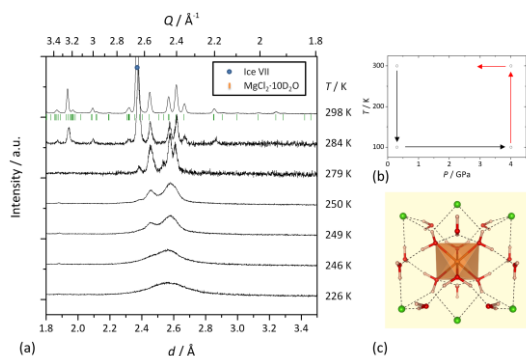


Fig. 1 (a) 低温高圧下におけるアモルファス氷からの塩化マグネシウム 10 水和物の結晶化過程の中性子回折パターン (b) 実験した温度圧力パス (c) 新たに見出された塩化マグネシウム 10 水和物の結晶構造。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 11 件) (すべて査読有)

- [1] Komatsu, K., Shinozaki, A., Machida, S., Matsubayashi, T., Watanabe, M., Kagi, H., Sano-Furukawa, A. and Hattori, T., Crystal structure of magnesium dichloride decahydrate determined by X-ray and neutron diffraction under high pressure. *Acta Crystallogr. B*, 71, 74-80, doi:10.1107/S205252061500027X, 2015.
- [2] Komatsu, K., Munakata, K., Matsubayashi, K., Uwatoko, Y., Yokoyama, Y., Sugiyama, K. and Matsuda, M., Zr-based bulk metallic glass as a cylinder material for high pressure apparatuses. *High Press. Res.*, 35, 254-262, doi:10.1080/08957959.2015.1041939, 2015.
- [3] Hattori, T., Sano-Furukawa, A., Arima, H., Komatsu, K., Yamada, A., Inamura, Y., Nakatani, T., Seto, Y., Nagai, T., Utsumi, W., Iitaka, T., Kagi, H., Katayama, Y., Inoue, T., Otomo, T., Suzuya, K., Kamiyama, T., Arai, M. and Yagi, T., Design and performance of high-pressure

PLANET beamline at pulsed neutron source at J-PARC. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 780, 55-67, doi:10.1016/j.nima.2015.01.059, 2015.

[4] Fujimoto, C., Shinozaki, A., Mimura, K., Nishida, T., Gotou, H., Komatsu, K. and Kagi, H., Pressure-induced oligomerization of alanine at 25 °C. *Chemical Communications*, 51, 13358-13361, doi:10.1039/C5CC03665H, 2015.

[5] Noguchi, N., Komatsu, K., Shinozaki, A., Shinoda, K. and Kagi, H., Near-infrared spectra of H₂O under high pressure and high temperature: Implications for a transition from proton tunneling to hopping states. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 509-513, doi:10.1016/j.saa.2014.06.024 2014.

[6] Matsunuma, S., Kagi, H., Komatsu, K., Maruyama, K. and Yoshino, T., Doping Incompatible Elements into Calcite through Amorphous Calcium Carbonate. *Crystal Growth & Design*, 14, 5344-5348, doi:10.1021/cg500953h, 2014.

[7] Komatsu, K., Klotz, S., Shinozaki, A., Iizuka, R., Bove, L.E. and Kagi, H., Performance of ceramic anvils for high pressure neutron scattering. *High Press. Res.*, 34, 494-499, doi:10.1080/08957959.2014.986476, 2014.

[8] Iizuka, R., Komatsu, K., Kagi, H., Nagai, T., Sano-Furukawa, A., Hattori, T., Gotou, H. and Yagi, T., Phase transitions and hydrogen bonding in deuterated calcium hydroxide: High-pressure and high-temperature neutron diffraction measurements. *J. Solid State Chem.*, 218, 95-102, doi:10.1016/j.jssc.2014.06.010, 2014.

[9] Bull, C.L., Johnson, M.W., Hamidov, H., Komatsu, K., Guthrie, M., Gutmann, M.J., Loveday, J.S. and Nelmes, R.J., An improved method for calibrating time-of-flight Laue single-crystal neutron diffractometers. *Journal of Applied Crystallography*, 47, 974-983, doi:10.1107/S1600576714006657, 2014.

[10] Komatsu, K., Moriyama, M., Koizumi, T., Nakayama, K., Kagi, H., Abe, J. and Harjo, S., Development of a new P-T controlling system for neutron-scattering experiments. *High Press. Res.*, 33, 208-213, doi:10.1080/08957959.2012.762914, 2013.

[11] Iizuka, R., Yagi, T., Komatsu, K., Gotou, H., Tsuchiya, T., Kusaba, K. and Kagi, H., Crystal structure of the high-pressure phase of calcium hydroxide, portlandite: In situ powder and single-crystal X-ray diffraction study. *American Mineralogist*, 98, 1421-1428, doi:10.2138/am.2013.4386, 2013.

〔学会発表〕 (計 9 件)

- [1] 小松一生, 町田真一, 則竹史哉, 山根峻, 佐野亜沙美, 服部高典, 鍵裕之 (2015) 氷

XV 相の構造と安定性の再評価, JMS アステールプラザ(広島県広島市), 2015 年 11 月 10 日
[2] Komatsu, K., Machida, S., Hattori, T., Sano-Furukawa, A., and Kagi, H. (2015) In-situ neutron diffraction study for ice XV - a revisit to its stability region, AOCNS2015, Novotel Manly Pacific (Sydney, Australia), 2015 年 7 月 23 日
[3] 小松一生, 則竹史哉, 山根峻, 鍵裕之, 町田真一, 佐野亜沙美, 服部高典 (2015) 氷 XV 相の結晶構造の再検討, 日本鉱物科学会 2015 年年会, 東京大学 (東京都文京区), 2015 年 9 月 25 日
[4] 小松一生, 篠崎彩子, 町田真一, 松林拓人, 渡辺真央, 鍵裕之 (2014) アモルファスを介した良質な粉末結晶の合成による結晶構造決定: 高圧下で見出された新規塩化マグネシウム水和物の例, 2014 年日本鉱物科学会年会, 熊本大学 (熊本県熊本市), 2014 年 9 月 17 日
[5] Komatsu, K., Klotz, S., Shinozaki, A., Iizuka, R., Bove, L. E., and Kagi, H. (2014) Performance of ceramic anvils for high pressure neutron scattering. 52nd EHPRG Meeting on High Pressure Science and Technology, リヨン大学(フランス、リヨン), 2014 年 9 月 7 日
[6] 小松一生, 中山和也, 小泉多麻美, 鍵裕之 (2013) 低温高圧下における氷 VI 相のその場中性子散乱実験, 日本地球惑星科学連合 2013 年大会, 幕張メッセ国際会議場(千葉県美浜区), 2013 年 5 月 22 日
[7] K. Komatsu, K. Nakayama, T. Koizumi, H. Kagi (2013) Development of P-T variable system and its application to the neutron diffraction study of ice VI under high pressure and low temperature, ICNS2013, Jul 8-12, Edinburgh International Conference Centre, Edinburgh, UK
[8] 小松一生, 中山和也, 小泉多麻美, 鍵裕之 (2013) 低温高圧中性子その場測定による氷 VI 相の秩序化の観察, 第 54 回高圧討論会, 朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター (新潟県新潟市), 2013 年 11 月 15 日
[9] 小松一生, 中山和也, 小泉多麻美, 鍵裕之 (2013) 中性子散乱実験用温度圧力可変システムの開発および氷高圧相の結晶構造研究への応用, 平成 25 年度 日本結晶学会年会および総会, 熊本大学 黒髪キャンパス (熊本県熊本市), 2013 年 10 月 13 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:

種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松 一生 (Komatsu, Kazuki)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号: 50541942

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし