

令和元年6月18日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26246039

研究課題名(和文)革新的低温高压装置と中性子を駆使した氷の未解決問題と惑星科学へのアプローチ

研究課題名(英文) Development of inovating high-pressure and high-temperature apparatus for neutron diffraction and approaches to unsolved questions on ices and planetary sciences

研究代表者

鍵 裕之 (Kagi, Hiroyuki)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：70233666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低温条件下で自在に圧力を制御可能な中性子回折観察用の高压発生装置を開発し、これを用いて低温高压下で安定な氷の構造と物性に関する知見を得ることを目的とした。クライオスタットと液体窒素冷却とのハイブリッドシステムを高压発生装置に適用することで、温度下限を40 K程度まで拡大し、これまで未踏であった条件下での高压下中性子回折測定が可能となった。本研究で開発された装置を用いることで、氷VII相に塩が多量に取り込まれるプロセスの解明や氷VI相に対応する秩序相の生成メカニズムに関して顕著な成果を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

氷は身近にありふれた物質であるにもかかわらず、未解決問題を多く有する奥が深い物質である。本研究では低温条件下で自在に圧力を制御できる高压発生装置を開発し、任意の条件下で氷の中性子回折パターンを測定し、これまで未解決であった氷の問題 正面から取り組んだ。本研究で得られた成果は、氷の結晶構造に見られる水素原子の無秩序-秩序相転移に関して、新しいモデルを提案することになった。また、本研究により氷VIIに多量の塩が入るメカニズムが明らかになった。これらの研究成果により、氷の未解決問題に解答を与えることができ、基礎化学に大きな発展をもたらした。また、本研究は氷惑星の内部物性の理解にも大きな貢献をもたらす。

研究成果の概要(英文)：This project aims at developing a new high-pressure apparatus for measuring neutron diffraction measurements which can precisely control pressure even at low temperature conditions. The scientific target is to obtain crystal structure and physicochemical properties of high-pressure phase ices.

By combining liquid nitrogen and cryostat apparatuses, we achieved the low temperature limit down to 40 K. The apparatus enabled us to conduct neutron diffraction measurements at high pressure and low temperature regions where we could not achieve. We clarified the mechanism of salt incorporation process in ice VII which is a high pressure form of ice. Furthermore, a new model on hydrogen ordering process in iceVI was proposed.

研究分野：地球化学

キーワード：氷 高压 中性子回折

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

水はきわめて単純な構造な分子でありながら、その結晶である氷には 17 個もの多形がある。氷の多形の概要を図 1 に示す。このように氷の結晶構造にきわめて多くの多形があるのは、水分子のもつ水素結合ネットワークの多様性だけでなく、氷の中に含まれる水素原子の秩序状態と無秩序状態がさらに多形を多様なものになっているといえる。

高压条件下で安定な氷（氷の高压相）は地球内部や惑星内部に存在しうる。たとえば氷 VII 相の安定領域は 100 °C 以上の高温領域に広がっており、地球深部にも氷 VII 相が存在しうる可能性も指摘されている。また、氷惑星の内部にも氷の高压相の存在が推定されている。

氷は身近にありふれた物質でありながら、物質科学的に重要な未解決問題がいくつも残されている。その中で代表的なものが、氷の秩序相—無秩序相に関するものである。図 1 に示すように高温側の無秩序相と低温側の秩序相という

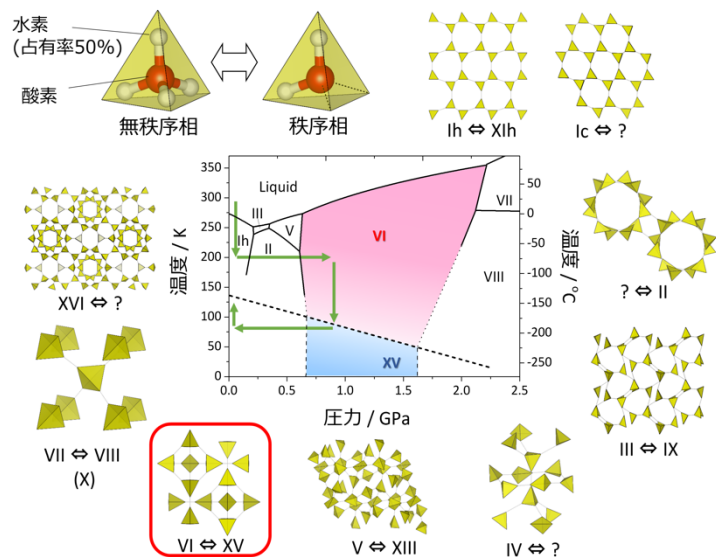


図 1 氷の相図と多形

組み合わせになっているが、必ずしも全ての氷の多形についてこれらの組み合わせがそろっているわけではない。また、氷 VII 相には多量の塩が構造中に取り込まれることが知られているが、その取り込みメカニズムは明らかになっていない。氷の秩序状態や塩の取り込みは、惑星内部の氷の基礎物性（密度、電気伝導度、化学組成など）を理解する上で、重要な基礎データを与えうる。このような未解決問題に取り組むことが研究開始当初の学術的な背景であった。

2. 研究の目的

上述のように氷の秩序相—無秩序相の相関係、そして氷の高压相(VII 相)に塩が多量に取り込まれる機構を、主として低温高压下での中性子回折実験から明らかにすることを研究の目的とした。これらの目的を達成するために、新たに低温高压条件下で中性子回折を測定するための装置を開発することとした。

申請者らのグループが研究を開始するまで、高压条件下で中性子回折の測定ができる装置は英仏の研究者によって開発された Paris-Edinburgh プレスに限定されており、低温条件下で圧力を制御することは実質的に不可能であった。そこで温度領域を拡張した低温高压発生装置を新たに開発し、J-PARC MLF での中性子回折に適用することとした。

3. 研究の方法

申請者らが中心となって国内外の研究者が協力して建設した J-PARC MLF の高压ビームライン(BL-11, PLANET)における高压下中性子回折測定を主な研究手法として用いた。中性子回折測定によって、氷の結晶構造中の水素原子位置を精密に決定することができるため、本研究の目的である氷の高压相に見られる秩序相—無秩序相の関係、そして多量に塩を取り込んだ氷の構造を知る上では唯一無二の研究手法と言える。

また、実験に用いる低温高压装置にも大きな改良を加えた。これまでは液体窒素を用いた冷却によって、約 80 K までの低温条件下で 7 GPa 程度までの高压条件下で実験を行っていた。発生圧力はアンピルの材質と形状を変更することで向上することは可能であるが、温度下限は冷却方式を変更する必要がある。そこで本研究において、He 冷凍機を用いた冷却機構を液体窒素冷却に加えるハイブリッド冷却方式をもつ低温高压発生装置を新たに開発することで、約 40 K までの低温条件下で高压実験を行うことが可能となった。以上のような研究手法を駆使することで以下に述べるような研究成果を得ることができた。

4. 研究成果

ここでは氷 VI 相の秩序—無秩序状態に関する研究(Komatsu et al., 2016)と、塩が多量に含まれるメカニズムに関する研究 (Klotz et al., 2016) に関する成果に絞って紹介する。

前述のように氷にはいくつもの多形が存在するが、低温高压状態で現れるとされる氷 VII 相の秩序相に相と売する氷 XV 相の構造と性質には多くの矛盾があり、氷の未解決問題の一つとなっていた。我々は、自身で開発した低温高压発生装置を駆使することで、氷 XV 相の低温高压下で中性子回折の直接観察を行い、氷 XV 相が異なる水素配置を持つ複数のドメインからなる部分秩序相であることを明らかにした。この結果は氷 XV 相に関する過去の研究の矛盾点を解消するだけでなく、氷の多形において秩序相、無秩序相に加え、部分秩序相という第 3 の状態を考慮に入れる必要があることを示唆するもので、氷研究におけるパラダイムシフトとなる可能性を提示することができた(Komatsu et al., 2016)。

氷と塩とは互いに溶け合わない、ということは古くから知られていた事実であるが、高压氷と塩との反応については、これまで系統的な研究が行われておらず、ほとんど知見がなかった。我々はパリ第 6 ピエール・エ・マリ・キュリー大学の Stefan Klotz 教授らとともに、塩化リチウムおよび臭化リチウム水溶液から、リチウムイオンや塩化物/臭化物イオンを高い濃度で含む氷の高压相を合成し、これを J-PARC の MLF にある超高压中性子回折装置 PLANET を用いて観察することに成功した。得られた中性子回折パターンおよび分子動力学法による計算結果から、高濃度に塩を含む氷は、氷の高压相である氷 VII 相に似た構造を持ちながら、水分子の向きについてはほぼ等方的であり、水素結合ネットワークの多くが破壊されていることが明らかになった (図 2)。このような壊れた水素結合ネットワークは、他の形の氷や水素結合を持つ物質には見られないもので、新奇な物性を持ちうる可能性がある(Klotz et al., 2016)。

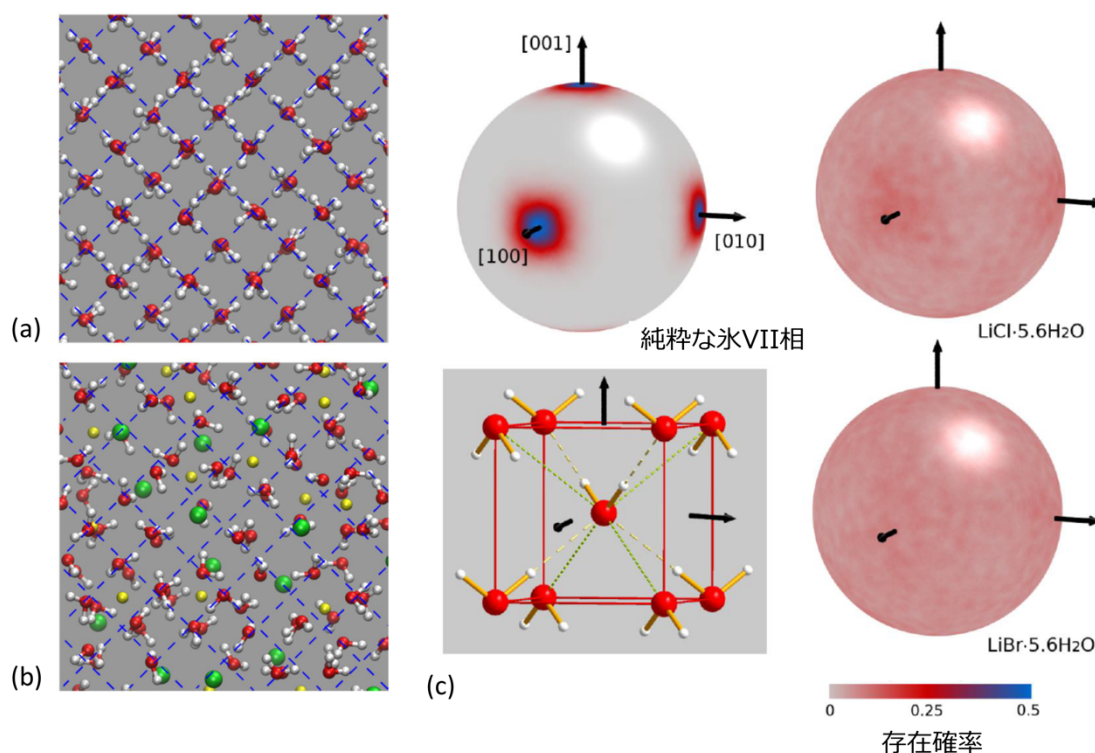


図 2 分子動力学法によって得られた (a) 純粋な氷 VII 相および (b) 高濃度に塩を含む氷の構造。(c) 水分子の電荷の偏りの向き (双極子モーメント) を球面上の確率分布として示したもの。純粋な氷 VII 相 (上) では、ある特定の方向に配向しているのに対し、高濃度に塩を含む氷 (右上: $\text{LiCl} \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$, 右下: $\text{LiBr} \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$) では、ほぼ等確率で全方位に分布していることがわかる。

以上のように本研究による低温高压下での中性子回折実験から、氷に関するきわめて重要な研究成果が得られた。氷に関するこれらの成果のほか、下部マントル条件で安定な含水相 δ - AlOOH の高压下での水素結合対称化の直接観察(Sano-Furukawa et al., 2018)、含水相 γ - AlOOH の高压下での積層無秩序化(Ishii et al., 2018)、氷 VII 相-VIII 相間の相転移における MgCl_2 の取り込み挙動(Watanabe et al., 2017)などの成果も高压下での中性子回折、X 線回折の観察から得ることができた。これらの研究成果は氷や金属塩水和物の高压下での挙動を理解する上で基礎的な知見を与えると同時に、氷惑星・氷衛星内部での水関連物質の挙動を理解する上できわめて重要

な情報を提供するものである。今後は中性子回折だけでなく、高圧下での誘電率測定などとの複合測定によって、さらに将来な氷の物性とプロトンの挙動に関する研究を深化していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 12 件)

- ① Yamane R., Komatsu K., Maynard-Casely H.E., Lee S., Booth N., and Kagi H. (2019) Exploring for ferro-electically ordered form of ice VII by neutron diffraction under high pressure and high magnetic field. *Physical Review B*, **in press**.
- ② Sano-Furukawa A., Hattori T., Komatsu K., Kagi H., Nagai T., Molaison J.J., dos Santos A.M. and Tulk C.A. (2018) Direct observation of symmetrization of hydrogen bond in δ -AlOOH under mantle conditions using neutron diffraction. *Scientific Reports*, **8**, 15520.
- ③ Ishii Y., Komatsu K., Nakano S., Machida S., Hattori T., Sano-Furukawa A., Kagi H. (2018) Pressure-induced stacking disorder in boehmite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 16650. doi 10.1039/c8cp02565g
- ④ Chanyshev A., Litasov K., Rashchenko S., Sano-Furukawa A., Kagi H., Hattori T., Shatsky A., Dymshits A., Sharygin I. and Higo Y. (2018) High-pressure high-temperature study of benzene: refined crystal structure and new phase diagram up to 8 GPa and 923 K. *Crystal Growth and Design*, **18**, 3016-3026. doi 10.1021/acs.cgd.8b00125
- ⑤ Shinozaki A., Komatsu K., Kagi H., Fujimoto C., Machida S., Sano-Furukawa A., Hattori T. (2018) Behavior of intermolecular interactions in α -glycine under high pressure. *Journal of Chemical Physics*, **148**, 044507.
- ⑥ Suzuki T., Okada H., Nakagawa T., Komatsu K., Fujimoto C., Kagi H., and Matsuo Y. (2018) Fluorenylidene-acridane that becomes dark color by grinding - Ground state mechanochromism by conformational change. *Chemical Science*, **9**, 475-482.
- ⑦ Klotz S., Komatsu K., Kagi H., Kunc K., Sano-Furukawa A., Machida S. and Hattori T. (2017) Bulk modulus and equation-of-state of ice VII and its extension to ice VIII. *Physical Review B*, **95**, 174111.
- ⑧ Yamane R., Komatsu K. and Kagi H. (2017) Development of a new Bridgman-type high pressure cell for accurate dielectric measurements. *Review of Scientific Instruments*, **88**, 046104. doi 10.1063/1.4980154.
- ⑨ Watanabe M., Komatsu K., Noritake F. and Kagi H. (2017) Structural incorporation of $MgCl_2$ into ice VII at room temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 05FB03.
- ⑩ Klotz, S., Komatsu K., Pietrucci F., Kagi H., Ludl A.-A., Machida S., Hattori T., Sano-Furukawa A. and Bove L.E. (2016) Ice VII from aqueous salt solutions: From a glass to a crystal with broken H-bonds. *Scientific Reports*, **6**, 32040. doi:10.1038/srep32040
- ⑪ Komatsu K., Noritake F., Machida S., Sano-Furukawa A., Hattori T., Yamane R. and Kagi H. (2016) Partially ordered state of ice XV. *Scientific Reports*, **6**, 28920. doi:10.1038/srep28920
- ⑫ Komatsu K., Shinozaki A., Machida S., Matsubayashi T., Watanabe M., Kagi H., Sano-Furukawa A. and Hattori T. (2015) Crystal structure of magnesium dichloride decahydrate determined by x-ray and neutron diffraction under high pressure. *Acta Crystallographica Section B*, **71**, 74-80.

〔学会発表〕 (計 12 件)

- ① 山根峻、小松一生、鍵裕之、郷地順、上床美也
誘電率測定による氷 VI-XV 相転移の高圧その場観測
日本鉱物科学会 2018 年年会、山形、2018 年 9 月
- ② 山根峻、小松一生、鍵裕之
12 GPa までの氷 VII 相の高圧下誘電率測定
High-pressure dielectric observation of ice VII up to 12 GPa
第 59 回高圧討論会、岡山、2018 年 11 月
- ③ 山下恵史朗、小松一生、鍵裕之

MgCl₂ 常温高压水和物の単結晶構造解析”
第 59 回高压討論会、岡山、2018 年 11 月

④ Ryo Yamane, Kazuki Komatsu, Hiroyuki Kagi
A new high pressure cell for accurate dielectric measurements
2017 Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits, Miass, Russia

⑤ 山根峻、小松一生、鍵裕之
高压、高電場下における氷 VII 相の中性子回折実験
日本鉱物科学会 2017 年年会、愛媛、2017 年 9 月

⑥ 山下恵史朗、小松一生、渡邊真央、鍵裕之
MgCl₂ 高压水和物の結晶構造解析
第 58 回高压討論会、名古屋、2017 年 11 月

⑦ 篠崎彩子、小松一生、藤本千賀子、服部高典、佐野亜沙美、町田真一、鍵裕之
中性子回折実験によるグリシンの圧力に伴う水素結合の変化の観察
第 57 回高压討論会、つくば、2016 年 11 月

⑧ 石井優佑、小松一生、町田真一、佐野亜沙美、服部高典、中野智志、鍵裕之
高压その場 X 線・中性子回折を用いた Boehmite の圧縮挙動の解明
第 57 回高压討論会、つくば、2016 年 11 月

⑨ Ryo Yamane, Kazuki Komatsu, Hiroyuki Kagi
Crystallographic invariants in ice
2016 International Conference on the Earth's Deep Interior, Wuhan, China

⑩ 山根峻、小松一生、則竹史哉、鍵裕之
氷 VI 相の秩序構造の数え上げ (An enumeration for ordered structure of ice VI)
日本鉱物科学会 2015 年年会、東京、2015 年 9 月

⑪ 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
氷 XV 相の構造と安定性の再評価
第 56 回高压討論会、広島、2015 年 11 月

⑫ 松林拓人、小松一生、鍵裕之
液体圧媒体中での氷 VII 相の高压下单結晶 X 線回折
第 56 回高压討論会、広島、2015 年 11 月

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：小松 一生

ローマ字氏名：(Komatsu, Kazuki)

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院理学系研究科

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：50541942

研究分担者氏名：服部 高典

ローマ字氏名：(Hattori, Takanori)

所属研究機関名：日本原子力研究開発機構

部局名：原子力科学研究部門 J-PARC センター

職名：研究主幹

研究者番号（8桁）：10327687

研究分担者氏名：町田 真一

ローマ字氏名：(Machida, Shinichi)

所属研究機関名：総合科学研究機構

部局名：中性子科学センター

職名：研究員

研究者番号（8桁）：30554373

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。